ZUR
PHOTO- UND KATHODOLUMINESZENZ
DER SELTEN ERD AKTIVIERTEN GRANATE
$M_2 M'Sb_2 Zn_3O_{12}:Ln^{3+}$ (M=Gd, Y; M'=Sr, Ca)
UND PEROWSKITE $Sr_3La_2W_2O_{12}:Ln^{3+}$

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
RÜDIGER BRAUN
aus Reutlingen

1985

ZUR
PHOTO- UND KATHODOLUMINESZENZ
DER SELTEN ERD AKTIVIERTEN GRANATE
$M_2 M'Sb_2 Zn_3O_{12}:Ln^{3+}$ (M=Gd, Y; M'=Sr, Ca)
UND PEROWSKITE $Sr_3La_2W_2O_{12}:Ln^{3+}$

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard - Karls - Universität zu Tübingen

vorgelegt von
RÜDIGER BRAUN
aus Reutlingen

1985

Tag der mündlichen Prüfung: 29. August 1985

Dekan:	Professor Dr. K.-A. Kovar
1. Berichterstatter:	Professor Dr. S. Kemmler-Sack
2. Berichterstatter:	Professor Dr. E. Lindner

Meinen Eltern gewidmet

Frau R. Hüpper gilt mein Dank für die Anfertigung der Zählrohraufnahmen.
Herrn Professor Dr. E. Lindner und Herrn G. Farag für die Messung der FIR- und Ramanspektren sowie für die Möglichkeit flammenphotometrische Analysen durchzuführen.
Stellvertretend für alle Kolleginnen und Kollegen möchte ich Frau A. Ehmann für die gute Zusammenarbeit und die Pflege eines angenehmen Arbeitsklimas danken.

Meiner verehrten Lehrerin, Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack möchte ich für die Überlassung des Themas, die Anleitung und die vielen sehr hilfreichen Anregungen herzlich danken.

INHALTSVERZEICHNIS

		Seite
1.	Einleitung	1
2.	Granate vom Typ $M_2M'Sb_2Zn_3O_{12}$	2
2.1.	Allgemeines	2
2.2.	Darstellung	3
2.3.	Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen	4
2.4.	Diffuse Reflexionsspektren	6
2.5.	Schwingungsspektroskopische Untersuchung	8
2.6.	Photolumineszenzuntersuchung	11
2.6.1.	Undotierte Wirtsgitter	11
2.6.2.	Dotierte Wirtsgitter	12
2.6.2.1.	Aktivator Pr^{3+}	12
2.6.2.2.	Aktivator Eu^{3+}	14
2.6.2.3.	Aktivator Tb^{3+}	16
2.6.2.4.	Aktivator Tm^{3+}	18
2.7.	Kathodolumineszenz	20
2.7.1.	Allgemeines	20
2.7.2.	Experimentelle Ergebnisse	24
2.8.	Diskussion	29
3.	Perowskite vom Typ $Sr_3La_2W_2O_{12}$	32
3.1.	Darstellung	32
3.2.	Röntgenographische Ergebnisse	33
3.3	Untersuchung der Gitterfehler des Wirtsgitters	34
3.3.1.	Diffuse Reflexionsspektren	34
3.3.2.	Schwingungsspektroskopische Untersuchung	35
3.3.3.	Diskussion	36
3.4.	Spektroskopische Untersuchungen des dotierten Wirtsgitters SW:Ln	37
3.4.1.	Diffuse Reflexionsspektren	37
3.4.2.	Photolumineszenz des einfach dotierten Wirtsgitters und Mehrbandenemitter	38
3.4.3.	Spektroskopische Untersuchungen an doppelt aktivierten Verbindungen SW:Ln,Ln'	40

3.5. Diskussion 48
3.6. Modifizierung des Wirtsgitters $Sr_3La_2W_2O_{12}$ 48
3.7. Kathodolumineszenz 49
3.7.1. Experimentelle Ergebnisse 49
3.7.2. Diskussion 54

4. Experimentelle Angaben 55
4.1. Ausgangsprodukte 55
4.2. Durchführung der Hochtemperaturreaktion 55
4.3. Röntgenographische Untersuchungsmethoden 56
4.4. Schwingungsspektroskopische Messungen 56
4.4.1. IR-spektroskopische Messungen 56
4.4.2. FIR-spektroskopische Messungen 57
4.4.3. Ramanspektroskopische Messungen 57
4.5. Diffuse Reflexions- und Lumineszenzspektren 57
4.5.1. Diffuse Reflexionsspektren 57
4.5.2. Photolumineszenzmessungen 58
4.5.3. Kathodolumineszenzmessungen 59
4.6. Analysen und Dichte 59

5. Literaturverzeichnis 61

1. Einleitung

Granate haben die allgemeine Zusammensetzung $\{A_3\}\{B_2\}(C_3)O_{12}$ und kristallisieren in der Raumgruppe Ia3d (1, 2). Dabei ist A dodekaedrisch, B oktaedrisch und C tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert. Die Ladungssumme der acht Kationen beträgt 24, so daß zum Aufbau der Granatstruktur zahlreiche Kationenkombinationen unter Einschluß der dreiwertigen Seltenen Erden geeignet sind (3). Eines der bekanntesten Beispiele ist der Nd-Laser YAG:Nd der Zusammensetzung $Y_3Al_5O_{12}:Nd^{3+}$. Optische Untersuchungen einer Reihe von Granatsystemen haben ergeben, daß diese geeignete Wirtsgitter zum Einbau der dreiwertigen Seltenen Erden darstellen können (4). Der überwiegende Teil der Arbeiten behandelt Verbindungen vom Typ $\{A_3\}(B_2^{3+})(C_3^{3+})O_{12}:Ln^{3+}$, während nur wenige Angaben über Granate mit höher geladenen B- und/oder C-Kationen vorliegen. Nachdem Untersuchungen mit sechswertigen Ionen $\{A_3\}(B_2^{6+})(Li_3^{+})O_{12}:Ln^{3+}$ (B^{6+}=Te, W) für die Te-Reihe intensiv emittierende Verbindungen erbrachten, die guten Eigenschaften durch Einbau von W^{6+} jedoch zerstört wurden (5), sollte versucht werden, Granatwirtsgitter mit dem ebenfalls d^{10}-konfigurierten Sb^{5+} darzustellen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelang die Synthese der neuen Granate $Gd_2SrSb_2Zn_3O_{12}$, $Y_2SrSb_2Zn_3O_{12}$, $Gd_2CaSb_2Zn_3O_{12}$ und $Y_2CaSb_2Zn_3O_{12}$. Diese wurden als Wirtsgitter zum Einbau der dreiwertigen Seltenen Erden Pr, Eu, Tb und Tm verwendet. In einem ersten Teil der Arbeit wird die Photo- und Kathodolumineszenz der Verbindungen untersucht.

Der im $Sr_5Re_2O_{12}$-Typ (6) kristallisierende Perowskit $Sr_3La_2W_2O_{12}$ zeigt bei Aktivierung mit dreiwertigen Seltenen Erden eine intensive Photolumineszenz im sichtbaren Gebiet und/oder im nahen IR. Der größere Teil der Untersuchungsergebnisse ist in folgenden Veröffentlichungen

1) R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, Naturwiss. **70**, 463 (1983)
"Zweifarben-Emission im neuen Wirtsgitter $Sr_3La_2W_2O_{12}$"

2) R.BRAUN und S. KEMMLER-SACK, J. Solid State Chem. **54**, 108 (1984)
"Lumineszenz und sensibilisierte Emission der dreiwertigen Seltenen Erden in $Sr_3La_2W_2O_{12}$"

3) R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, Z. Naturforsch. **39a**, 1115 (1984)
"Sensibilisierte IR-Emission der dreiwertigen Seltenen Erden in $Sr_3La_2W_2O_{12}$"

4) R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, Naturwiss. **72**, 272 (1985)
"Emitter für sichtbare und IR-Strahlung"

5) R. BRAUN, R. OTTO, W. WISCHERT und S. KEMMLER-SACK,
Z. Naturforsch. **40a**, 503 (1985)
"Kathodolumineszenz der Seltenerd-aktivierten Wirtsgitter $Sr_3La_2W_2O_{12}$ und $Ca_2La_{0,5}Na_{0,5}WO_6$"

zusammengefaßt und in der vorliegenden Arbeit nicht mehr enthalten. Der zweite Teil der Untersuchung beschäftigt sich mit Versuchen zur Sensibilisierung der IR-Emission der Systeme $Sr_3La_2W_2O_{12}$:Ln,Ln´ (Ln: Aktivator; Ln´: Sensibilisator) sowie mit der Kathodolumineszenz der Reihe $Sr_3La_2W_2O_{12}$:Ln.

2. Granate vom Typ $M_2M´Sb_2Zn_3O_{12}$

2.1. Allgemeines

Die folgenden Abschnitte behandeln die Struktur, Schwingungsspektroskopie und Lumineszenzeigenschaften eines neuen Granatsystemes vom Typ $M_{2-x}Ln_xM´Sb_2Zn_3O_{12}$ mit M=Y, Gd und M´=Ca, Sr. Als Aktivatoren fanden Ln=Pr, Eu, Tb, Tm Verwendung. Die dotierten Wirtsgitter werden in der Folge mit GS:Ln_x für $Gd_{2-x}Ln_xSrSb_2Zn_3O_{12}$, GC:$Ln_x$ für $Gd_{2-x}Ln_xCaSb_2Zn_3O_{12}$ und entsprechend für das Y-Wirtsgitter mit YS:Ln_x bzw YC:Ln_x abgekürzt.
Eine Übersicht über die dargestellten Präparate gibt Tabelle 1.

Tab. 1: Präparate Übersicht

Gitter	Ln	x
GS:Ln_x		0
	Pr	10^{-4} 10^{-3} 10^{-2} 0,05 0,1 0,15
	Eu	0,1 0,2 0,3 0,4 0,5 0,6 0,8 1,0 2,0
	Tb	0,1
	Eu_xTb_y	x=0,4 und y=0,1
	Tm	0,1
YS:Ln_x		0
	Pr	10^{-4} 10^{-2} 0,1
	Eu	0,1 0,5 2,0
	Tb	0,1

Gitter	Ln	x
GC:Ln_x		0
	Pr	10^{-4} 10^{-2} 0,1
	Eu	0,1 0,5 2,0
	Tb	0,1
YC:Ln_x	Pr	10^{-4} 10^{-2} 0,1
	Eu	0,1
	Tb	0,1

Die verwandte Verbindung $Nd_2SrSb_2Zn_3O_{12}$ wurde erstmals 1976 von Pottier beschrieben (3).

2.2 Darstellung

Zur Darstellung der Verbindungen der Reihen GC:Ln, GS:Ln bzw. YC:Ln und YS:Ln wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangskomponenten Ln_2O_3 (Ln=Y, Eu, Gd, Tm), $Ln_2O_{3,5}$ (Ln=Pr, Tb), $SrCO_3$ bzw. $CaCO_3$, Sb_2O_3 und ZnO gründlich in der Achatreibschale verrieben (bei den kleinen Pr-Konzentrationen wurde $Pr_2O_{3,5}$ in HNO_3 gelöst und dem homogenisierten Gemisch der übrigen Reaktionspartner zugetropft), anschließend 5x10 min bei 700°C geglüht und dazwischen jeweils erneut homogenisiert. Das so erhaltene Gemisch wurde dann bei 1300°C in einem Röhrenofen 2x2 bis 5x2 Stunden geglüht und der Reaktionsverlauf röntgenographisch und gravimetrisch verfolgt. Um einheitliche Produkte zu erhalten und um die auftretenden geringen Gewichtsverluste auszugleichen mußte in einigen Fällen 2 - 4 % ZnO (bezogen auf die ZnO Einwaage) zugewogen werden.
Die so erhaltenen Verbindungen sind ausnahmslos weiß. Die pyknometrisch bestimmte Dichte (ρ_g) der Verbindungen stimmt gut mit den für 8 Formeleinheiten berechneten Werten überein (Tab. 2).

Tab. 2: Dichten

Verbindung	Röntgendichte $\rho_{rö}$ (g/cm^3)	gemessene Dichte ρ_g (g/cm^3)	Abweichung (%)
$Eu_2SrSb_2Zn_3O_{12}$	6,60	6,59 (5)	0,2
$Gd_2SrSb_2Zn_3O_{12}$	6,68	6,51 (5)	2,5
$Y_2SrSb_2Zn_3O_{12}$	5,88	5,73 (5)	2,4
$Eu_2CaSb_2Zn_3O_{12}$	6,41	6,09 (5)	5,0

Die beobachteten Abweichungen der gemessenen von der Röntgendichte können bis zu ca. 5% betragen. Sie werden durch Gitterfehlstellen und durch eine unvollständige Benetzung der Proben mit Oktan verursacht.
Die Granate sind weder in verdünnten oder konzentrierten Säuren (HCl, HBr, HNO_3, H_2SO_4, Königswasser) noch in NaOH oder NH_3 löslich.

2.3. Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen

Ein Zählrohrdiagramm (im 2θ-Bereich von 15 - 90°) mit den zugehörigen hkl-Werten zeigt Abbildung 1.

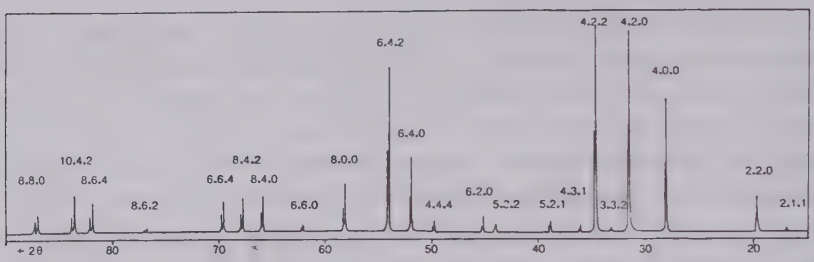


Abb. 1: Zählrohrdiagramm von $Y_2SrSb_2Zn_3O_{12}$

Alle beobachteten Reflexe genügen der Auslöschungsbedingung für ein kubisch innenzentriertes Gitter (h + k + l = 2n), wie es für die Raumgruppe Ia3d (3) zu erwarten ist.
Die Gitterkonstanten einiger Verbindungen sind in Tabelle 3 zu finden.

Tab. 3: Gitterkonstanten

Verbindung	Gitterkonstante (Å)
$Eu_2SrSb_2Zn_3O_{12}$	12,722 (5)
$Gd_2SrSb_2Zn_3O_{12}$	12,716 (5)
$Y_2SrSb_2Zn_3O_{12}$	12,657 (5)
$Eu_2CaSb_2Zn_3O_{12}$	12,647 (5)
$Gd_2CaSb_2Zn_3O_{12}$	12,616 (5)
$Y_{1,9999}Pr_{0,0001}CaSb_2Zn_3O_{12}$	12,553 (5)

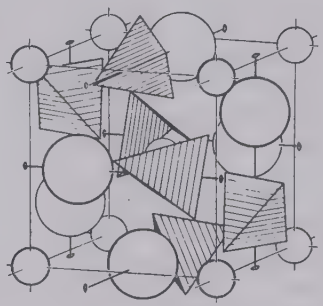
Ein Vergleich der Werte ergibt für gleiches M´-Ion eine leichte Abnahme mit sinkendem Ionenradius des jeweiligen Seltenen Erds. Zu einem entsprechenden Effekt führt die Substitution von Sr^{2+} (r = 1,25 Å) durch das kleinere Ca^{2+}

(r = 1,12 Å) (7). Die Zellabmessungen der dotierten Verbindungen bewegen sich jeweils im Bereich der reinen Wirtsgitter. Die Gitterkonstante des in der Literatur angeführten Nd-Granats $Nd_2SrSb_2Zn_3O_{12}$ schließt sich mit 12,795 Å (3) an die hier erhaltenen Werte an.

Die allgemeine Strukturformel eines Granats kann als $\{A_3\}\,(B_2)\,(C_3)O_{12}$ geschrieben werden, mit acht dieser Formeleinheiten in einer Elementarzelle (1, 2). Die A-Ionen besetzen 24 Dodekaederplätze (Punktgruppe 222 bzw. D_2) mit achtfacher Sauerstoffkoordination. Die B-Ionen 16 Oktaeder- (Punktgruppe $\bar{3}$ bzw. C_{3i}) und die C-Ionen 24 Tetraederplätze (Punktgruppe $\bar{4}$ bzw. S_4). Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Elementarzelle eines Granats (8).

Abb. 2: Ausschnitt (1/8) einer Granat-Elementarzelle

O - A-Ionen
o - B-Ionen
in Tetraedermitte - C-Ionen



Bei den hier untersuchten Granaten ist anzunehmen, daß die Seltenen Erden, zusammen mit den Erdalkaliionen die Dodekaeder-, Antimon zwei nichtäquivalente Oktaeder- und Zink die Tetraederplätze besetzen.

2.4. Diffuse Reflexionsspektren

Die reinen Wirtsgitter GS, GC und YS zeigen im UV eine starke optische Absorption. Die Bandkante liegt bei ca. 255 nm. Sie entspricht einem charge transfer (CT) $O \rightarrow Sb^{5+}$ (9). Ihr vorgelagert sind zwei weitere Banden bei ≈ 295 und ≈ 360 nm. (Abb. 3). Die Intensität der langwelligen Absorption schwankt beträchtlich und ist stark vom Wirtsgitter abhängig. In den beiden Ca haltigen Reihen besitzt sie

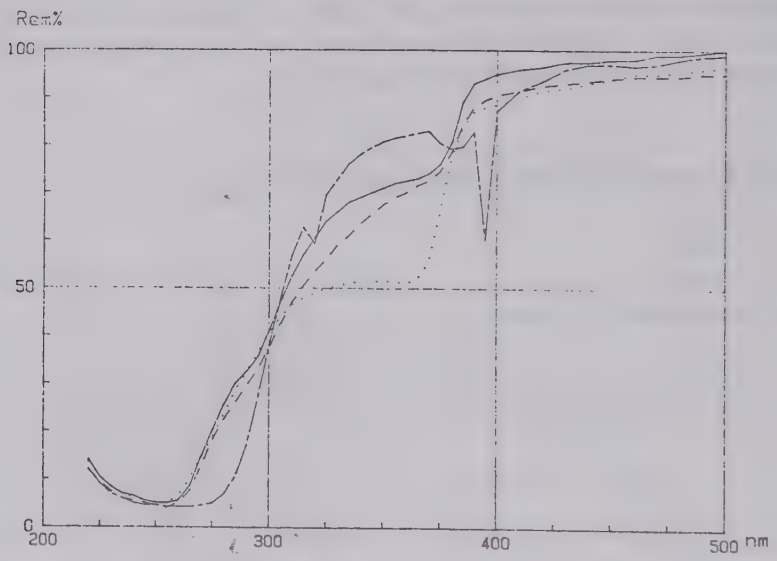


Abb. 3: Diffuse Reflexionsspektren der undotierten Wirtsgitter GS (———), GC (·····), YS (– – –) und ES (— - — -) im Bereich zwischen 220 und 500 nm

die größere Intensität. Die Schwankungen und das Auftreten sind bei den herrschenden Reaktionsbedingungen und den auftretenden geringen Gewichtsverlusten (vor allem ZnO) leicht zu erklären. Es handelt sich um fehlerhafte SbO_6-Oktaeder und ZnO_4-Tetraeder. Bei ZnO ist eine Orangefärbung bei geringen Abweichungen in der Stöchiometrie bekannt, so daß ein CT $O \rightarrow Zn^{2+}$ in fehlerhaften ZnO_4-Gruppen in diesem Bereich möglich ist.

Die Abbildung 3 zeigt deutlich, daß die Lage der Bandkante in den Gittern GS, GC, YS durch Selten Erd oder Erdalkalisubstitution nicht beeinflußt wird. Bei

der Verbindung $Eu_2SrSb_2Zn_3O_{12}$ (mit ES abgekürzt) wird die Bandkante durch den CT O → Eu zu längeren Wellenlängen (≃ 265 nm) verschoben. Daneben sind noch einige paritätsverbotene 4f-Übergänge des Eu^{3+} zu erkennen.
Die erlaubten 4f → 5d-Übergänge bei den Tb- und Pr- dotierten Wirtsgittern liegen unter der Bandkante und sind neben den Fehlzentren nicht zu beobachten.
Die mit Ln^{3+} dotierten Verbindungen GS:Ln, GC:Ln, YS:Ln und YC:Ln zeigen der Bandkante vorgelagert paritätsverbotene $4f^n$ → $4f^{n'}$-Übergänge im Termsystem des jeweiligen Seltenen Erds. Für diese ist lediglich eine schwache Intensität

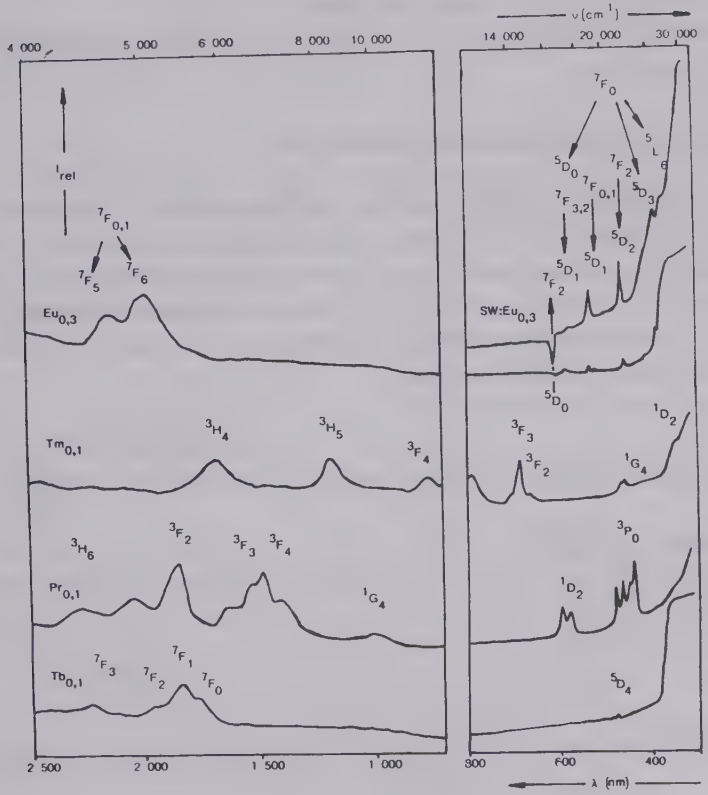


Abb. 4: Diffuse Reflexionsspektren von $GS:Ln_x$ mit Ln_x= $Pr_{0,1}$ (Grundzustand $^3H_4$), $Eu_{0,3}$, $Tb_{0,1}$ (Grundzustand $^7F_6$), $Tm_{0,1}$ (Grundzustand $^3H_6$) und $SW:Eu_{0,3}$.

zu beobachten, wie es für ein Ligandenfeld hoher Symmetrie wegen der strengen Übergangsverbote zu erwarten ist. Abbildung 4 zeigt die diffusen Reflexionsspektren von GS:Ln_x^{3+} mit Ln^{3+}= Pr, Tb, Tm (x = 0,1) und Eu (x = 0,3), mit der Zuordnung der erhaltenen Banden und zum Vergleich einen Ausschnitt aus dem Elektronenspektrum von $Sr_3La_{1,7}Eu_{0,3}W_2O_{12}$ (SW:$Eu_{0,3}$), einer Verbindung mit niedrigsymmetrischem Ligandenfeld und deshalb deutlich intensiveren 4f-Absorptionen.
Die Spektren der anderen Reihen GC:Ln, YS:Ln und YC:Ln haben im Vergleich zu obigen Beispielen die gleiche Intensitätsverteilung und Bandenlage. Die einzigen Unterschiede sind in der dem CT-Anstieg vorgelagerten Bande bei ≈ 360 nm analog zu den undotierten Verbindungen zu finden.
Die Intensität der 4f-Übergänge der Seltenen Erden wächst mit zunehmender Aktivatorkonzentration.

2.5. Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Die aus acht Formeleinheiten bestehende röntgenographische Elementarzelle der Raumgruppe Ia3d - O_h^{10} ist doppelt so groß wie die spektroskopische (10) mit ihren 80 Atomen. Diese führen zu 240 Freiheitsgraden. Die Faktorgruppenanalyse, durchgeführt mit Hilfe der Tabellen von Adams und Newton (11), ergibt die in Tabelle 4 angeführten 240 irreduzible Darstellungen der angegebenen Rassen für die nach Geller (1) besetzten Lagen.

Tab. 4: Anzahl und Rasse der Schwingungen zu den einzelnen Atomlagen

Atome	Rassen / Lage	A_{1g}	A_{2g}	E_g	T_{1g}	T_{2g}	A_{1u}	A_{2u}	E_u	T_{1u}	T_{2u}
Sb	8a	0	0	0	0	0	1	1	2	3	3
Ln, Sr bzw. Ca	12c	0	0	0	3	3	0	0	0	3	3
Zn	12d	0	1	1	2	3	1	0	1	3	2
O	48h	3	3	6	9	9	3	3	6	9	9
Schwingungs-anzahl	240	3	4	7	14	15	5	4	9	18	17

Eine Translation der Rasse T_{1u} muß abgezogen werden.
Die Abbildungen der Schwingungsspektren von GS finden sich in Abbildung 5a (Raman) und 5b (IR, FIR).

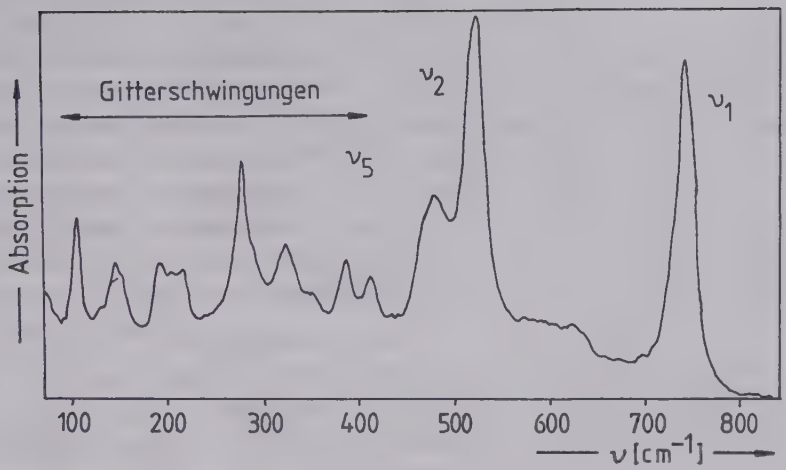


Abb. 5a: Ramanspektrum von GS

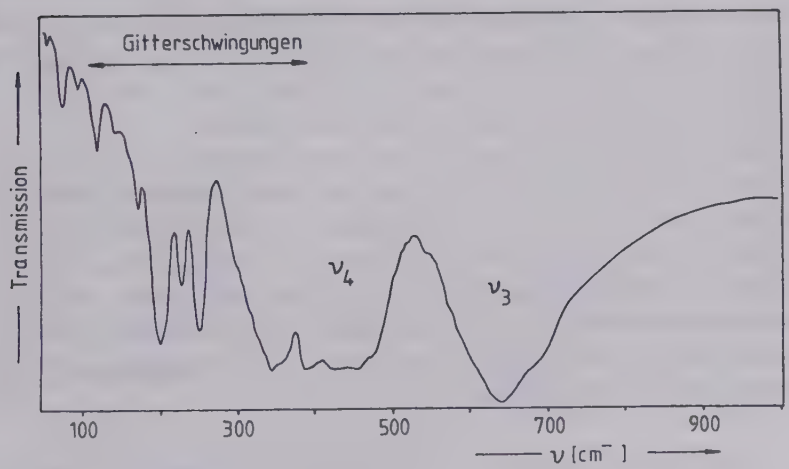


Abb. 5b: IR- und FIR-Spektrum von GS

Tab. 5: Bandenlage und Zuordnung der SbO_6-Oktaederschwingungen in GS

	Schwingung	Rasse (O_h-Symmetrie)	Literatur Vergleich (9)	gemessene Werte (cm^{-1})
Raman	ν_1	A_{1g}	≃755-765	735
	ν_2	E_g	≃525-575	520
	ν_1 (ZnO_4)-Gruppe			465*
	ν_5	T_{2g}	≃370-395	390, 415
IR	ν_3	T_{1u}	≃615-675	640
	ν_4	T_{1u}	≃320-430	420

*: Zuordnung unsicher

Die IR- und FIR-Spektren (Abb. 5b) zeigen die getrennten Valenz- (ν_3; 640 cm^{-1}) und Deformationsschwingungen (ν_4; 420 cm^{-1}) der SbO_6-Oktaeder. Nach Fadini und Kemmler-Sack (31) kann aus der Lage der ν_3 näherungsweise die für die ν_2 zu erwartende Schwingungsenergie berechnet werden. Da die ν_3 von GS im Bereich von Literaturwerten (9) für SbO_6-Oktaederschwingungen liegt, ist die Zuordnung der ν_1, ν_2 und ν_5 im Ramanspektrum (5a) durch Vergleich mit den Literaturangaben möglich. In Tabelle 5 sind die Lage und Zuordnung der SbO_6-Oktaederbanden zusammen mit den Literaturwerten aufgeführt.

Die zusätzliche Bande bei ca. 465 cm^{-1} könnte auf eine ZnO_4-Tetraederschwingung zurückzuführen sein, da nach Nakamoto (30) eine totalsymmetrische (A_1) ν_1-Schwingung der ZnO_4-Gruppe (am Beispiel des $Zn(OH)_4^{2-}$; $\nu_1 \simeq 470$ cm^{-1}) in diesem Bereich zu erwarten ist (ν_2, $\nu_4 \simeq 300$ und $\nu_3 \simeq 570$ cm^{-1}). Eine sichere Abtrennung von den SbO_6-Oktaederschwingungen ist somit nicht möglich.

Die Selten Erd-Schwingungen sind bei oktaedrischer Koordination im Bereich von 220 - 260 cm^{-1} (9) anzutreffen und wandern bei höheren Koordinationszahlen zu niedrigeren Frequenzen (48). Die Sr-Schwingungen sind nach (49) im Bereich von 130 - 180 cm^{-1} und die des Ca bei 170 - 250 cm^{-1} zu erwarten. Wegen der Überschneidung der Schwingungsbereiche ist eine Zuordnung im einzelnen nicht möglich. Die Schwingungen der dodekaedrisch koordinierten Ln- und Erdalkali-haltigen Gruppen sowie der ZnO_4-Tetraeder (mit Ausnahme der ν_1) werden unter dem Begriff Gitterschwingungen zusammengefaßt.

2.6. Photolumineszenzuntersuchung

2.6.1. Undotierte Wirtsgitter

Die beiden Sr^{2+} haltigen Wirtsgitter zeigen in ihren Photolumineszenzspektren beide eine deutliche Emission um ca. 750 nm, die von Xe-Lampenlinien überlagert wird. Die Lumineszenzstärke der beiden ist etwa gleich groß. Die Verbindung GC zeigt dagegen eine deutlich schwächere Emission (≈750 nm). Anregen läßt sie sich in allen Fällen über eine breite Bande um ca. 300 nm (Abb. 6). Da deren Lage nicht mit der Bandkante in den diffusen Reflexionsspektren (Abb. 3) übereinstimmt und diese in den Anregungsspektren nicht zu erkennen ist, muß es sich bei den Zentren , die die Energie aufnehmen um Gitterfehler im SbO_6- und/oder ZnO_4-Teilgitter handeln.

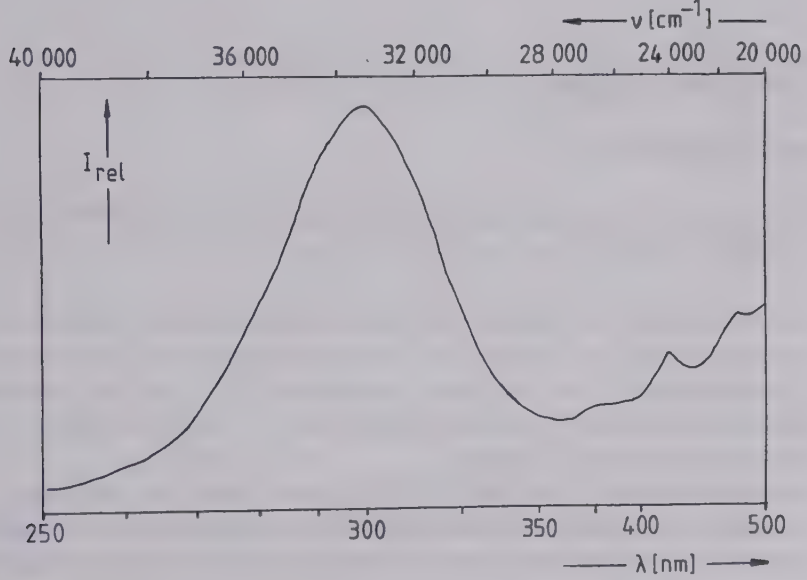


Abb. 6: Anregungsspektrum von YS für λ_E = 750 nm

Die Stokes-Verschiebung mit ca. 20 000 cm^{-1} ist allerdings für Oktaeder sehr groß, Blasse (12-14) gibt z.B. für WO_6-Oktaeder ca. 11 000 cm^{-1} und WO_4-Tetraeder ca. 16 000 cm^{-1} an.

Da Antimon wegen seiner Größe auf den Tetraederplätzen nicht zu finden ist, sind zwei mögliche Mechanismen denkbar. Die Anregungsenergie wird von fehlerhaften SbO_6-Oktaedern aufgenommen und es erfolgt ein strahlungsloser Transfer zu anderen Fehlstellen. Die Emission erfolgt dann aus einer niedrigenergetischen Fehlstelle. Das Anregungsspektrum (Abb. 6) läßt bei 380, 415 und 470 nm, ebenso wie die zugehörigen Elektronenspektren (Abb. 3), noch weitere allerdings schwache Banden erkennen. Sie sind ein Hinweis auf weitere Gitterfehler.
Die andere Möglichkeit ist eine Absorption der Anregungsenergie durch ZnO_4-Fehlzentren (vgl. 2.4.) und anschließender Emission. Für die Zn-Ionen auf fehlerhaften Tetraederplätzen wäre eine so große Stokes-Verschiebung wahrscheinlicher (vgl. WO_4).
Eine sichere Unterscheidung der beiden Mechanismen ist nur über die Zn^{2+}-analoge Verbindung mit Mg^{2+} auf den vierfach koordinierten Plätzen möglich.

2.6.2. Dotierte Wirtsgitter

2.6.2.1. Aktivator Pr^{3+}

Die dotierten Wirtsgitter zeigen je nach Aktivatorion eine weiße (Pr^{3+}), rote(Eu^{3+}), grüne (Tb^{3+}) oder schwache blaue (Tm^{3+}) Lumineszenzfarbe.

Die Pr-dotierten Verbindungen zeigen in ihren Anregungsspektren (Abb. 7) alle eine breite Bande bei ≈ 295 nm), die für die weiße Emission das intensivste Anregungsmaximum darstellt. Die roten Übergänge des Pr^{3+} (≈ 625 nm) lassen sich dagegen vor allem über die f → f Übergänge des Pr (≈ 455 nm) $^3H_4 \rightarrow {}^3P_1$, $^1I_6$ im blauen Spektralbereich anregen.
Da die breite Bande im Bereich der Fehlzentren liegt (≈ 300 nm; vgl. 2.6.1.), kann aus der geringen energiereichen Verschiebung auf 295 nm und der größeren Intensität auf die Beteiligung eines f → d-Übergangs am Anregungsprozeß geschlossen werden.
Bei den Gd^{3+} haltigen Wirtsgittern sind im energiearmen Abfall der breiten Bande schwache Gd-Übergänge aufgesetzt; $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ (305 nm) und $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{1/2}$ (310 nm). Dies ist ein Hinweis auf einen Energietransfer $Gd^{3+} \rightarrow Pr^{3+}$ entweder über den f → d-Übergang des Pr^{3+} oder strahlungslose Relaxation bis zum $^3P_2$ des Pr^{3+}.

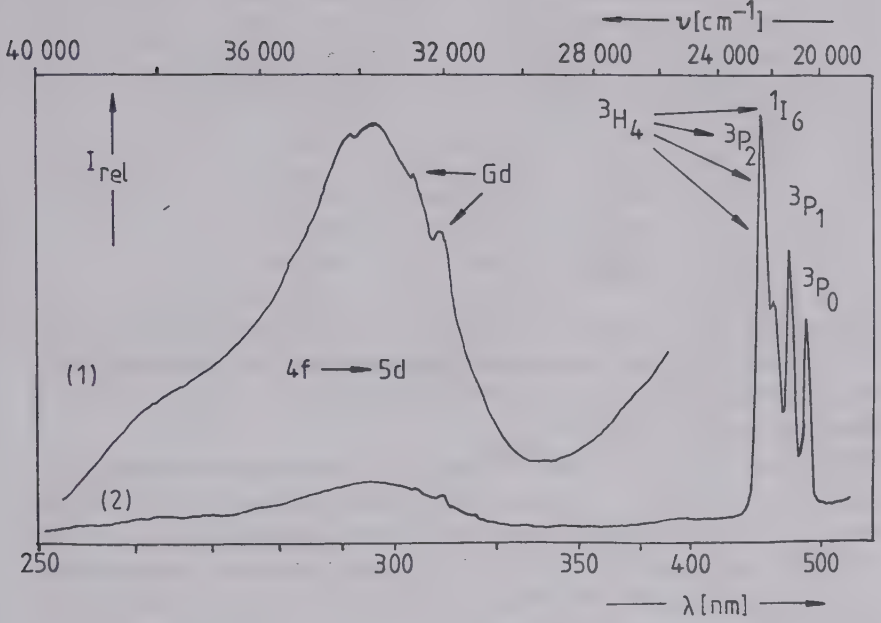


Abb. 7: Anregungsspektren von GS:$Pr_{0,1}$ für λ_E = 485 nm (1) und λ_E = 625 nm (2)

Die Emissionsspektren entsprechen in ihrer Bandenlage den Ergebnissen der Kathodolumineszenz-Messungen. Zwischen den Verbindungen GS:Pr, GC:Pr, YS:Pr und YC:Pr ist kein Unterschied in Bandenlage und Intensitätsverteilung zu beobachten. Die Hauptemissionsbande $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ ist aber in allen Fällen im Vergleich zu den roten Übergängen etwas weniger intensiv wie in der Kathodolumineszenz. In ihrer Lumineszenzintensität sind die Verbindungen GC:$Pr_{0,1}$ und YC:$Pr_{0,1}$ in etwa gleich. Die Sr-haltigen Wirtsgitter emittieren intensiver. Die besten Werte erreichte GS:$Pr_{0,1}$. Die reziproken S_{norm}-Werte sind zum Vergleich in Tabelle 6 aufgeführt.

Tab. 6: Intensitätsvergleich der Emission der mit Ln^{3+} dotierten Wirtsgitter

Wirtsgitter	$Pr_{0,1}$ f → d-	$Eu_{0,1}$ f → f-	$Eu_{0,1}$ CT-	$Eu_{0,4}$ f → f-	$Eu_{0,4}$ CT-	$Tb_{0,1}$ f → d-	$Tb_{0,1}$ f → f-	$Tm_{0,1}$ f → f-Anreg.
GS	340	10 000	5 100	62 500	12 400	40	125	50
GC	160	1 280	1 280			10	30	
YS	280	2 500	5 100			25	50	
YC	160	630	980			30	50	
Lumi.-farbe	weiß	rot		rot		grün		

	Standard	Y_2SiO_5:Ce, Tb	Y_2O_3:Eu
	Farbe	blau-weiß	rot
	$1/s_{norm}$	40 000	10 000

Im Gegensatz zu der Kathodolumineszenz ist bei den Proben mit extrem kleinen Pr^{3+}-Konzentrationen (x = 0,0001) keine Pr-Emission mehr zu beobachten. Sie zeigen lediglich bei Anregung in die Fehlzentren eine Emission, die der der reinen Wirtsgitter entspricht.

Die Intensität des $^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$ (ca. 485 nm) ist im Konzentrationsbereich von $0{,}05 \leq x \leq 0{,}15$ für die f → d-Anregung konstant. Bei kleineren Aktivatorkonzentrationen geht die Emission stark zurück, für x = 0,001 auf ca. 4%.

Bei 4f-Anregung des Pr^{3+} ($^3H_4 \rightarrow {}^1I_6, {}^3P_{2,1,0}$) ist für die roten Emissionsbanden $^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$ bzw. $^3F_2$ ebenfalls eine Zunahme der Lumineszenzintensität mit steigendem Dotierungsgrad zu beobachten.

2.6.2.2. Aktivator Eu^{3+}

Das Anregungsspektrum für die rote Eu^{3+}-Emission zeigt neben einer Reihe von 4f-Übergängen (intensivster $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$; ≈ 395 nm) eine breite Bande im energiereichen Teil des Spektrums (≈ 275 nm). Da das Anregungsmaximum für die Fehlzentren des reinen Wirtsgitters (vgl. 2.6.1.) weniger energiereich liegt (≈ 300 nm) und eine geringere Intensität besitzt, handelt es sich bei der vorliegenden Bande vor allem um einen O → Eu charge transfer (CT). In ihrem energieärmeren Abfall sind bei den Gd haltigen Gittern 4f- Übergänge von Gd^{3+} zu erkennen (Abb. 8), die auf einen schwachen Energietransfer $Gd^{3+} \rightarrow Eu^{3+}$ hinweisen. Es handelt sich um die Übergänge $^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ bzw. $^6P_{1/2}$ im Termsystem des Gd.

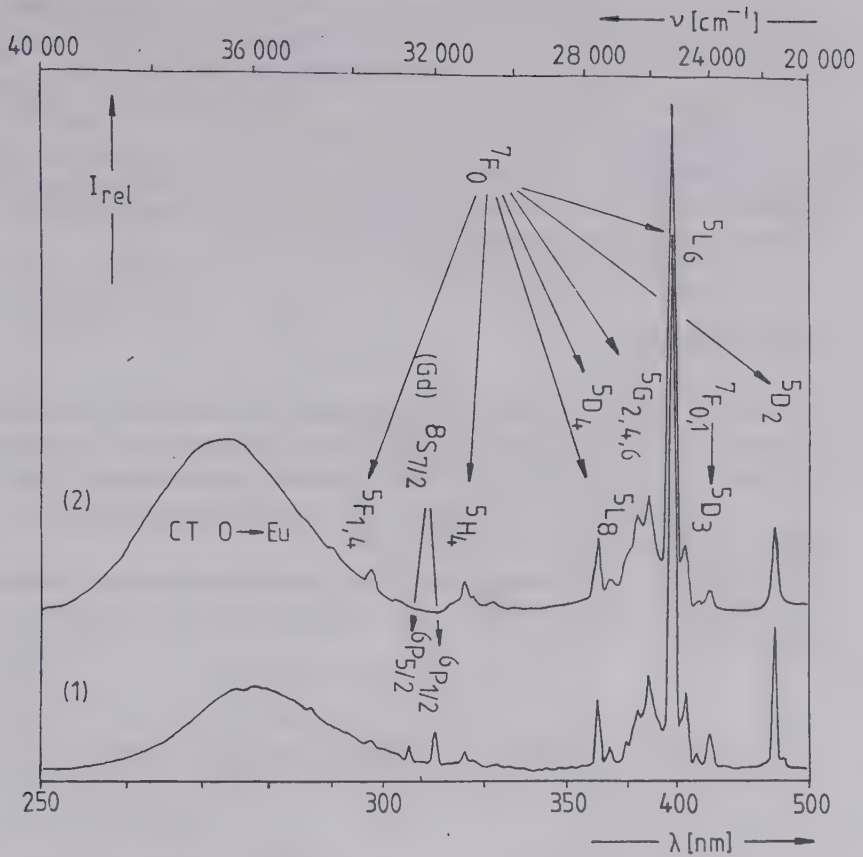


Abb. 8: Anregungsspektren von GS:$Eu_{0,1}$ (1) und YC:$Eu_{0,1}$ (2) für $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, λ_E = 610 nm

Der CT-Übergang ist bei den Y-Systemen im Vergleich zum $^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ intensiver wie bei den Gd-Gittern (vgl. Tab. 6), so daß bei diesen die Anregung über den CT größere Lumineszenzausbeuten erzielt.

In der Reihe GS:Eu_x ist das Lumineszenzmaximum für x = 0,4 zu finden. Der Vergleich der Emissionsausbeute zwischen den unterschiedlichen Wirtsgittern ist in Tabelle 6 zu finden. Das GS-Wirtsgitter zeigt die intensivste Emission bei 4f- und CT- Anregung. Die YS-Proben sind lediglich bei der Anregung des Eu^{3+} über seine 4f-Terme schlechter. Die Ca haltigen Gitter sind in ihrer Lumineszenzintensität deutlich schlechter.

Die Bandenlage und Intensitätsverteilung ist bei allen Wirtsgittern identisch und entspricht weitgehend der in den Kathodolumineszenzspektren. Die Hauptemission geht vom $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ aus. Der 0 → 0-Übergang tritt nicht auf. Bis auf die $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ (geringe Intensität) und den $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ treten nur vom $^5D_0$-Term des Eu ausgehende Übergänge in den Emissionsspektren auf.
Eine Sensibilisierung der Eu-Emission durch Tb^{3+} (5) konnte in GS:$Eu_{0,4}Tb_{0,1}$ nicht beobachtet werden. Die Lumineszenzintensität blieb in etwa konstant. Zusätzliche Tb^{3+} Banden treten in den Anregungsspektren nicht auf.

2.6.2.3. Aktivator Tb^{3+}

Die Anregungsspektren der grünen Tb-Emission zeigen für Ln=Pr eine breite Bande bei ca. 290 nm, die etwas energiereicher liegt als die der Fehlzentren und daneben 4f-Übergänge im Termsystem des Tb^{3+}. Der intensivste dieser 4f-Übergänge ist der $^7F_6 \rightarrow {}^5D_3, {}^5G_6$ (ca. 380 nm). Bei der breiten Bande handelt es sich wahrscheinlich um einen f → d-Übergang des Tb.
Im Anregungsspektrum von GS:$Tb_{0,1}$ (Abb. 9) sind schwache Gd-Banden zu erkennen ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ bzw. $^6P_{1/2}$), was auf einen schwachen Energietransfer $Gd^{3+} \rightarrow Tb^{3+}$ schließen läßt.

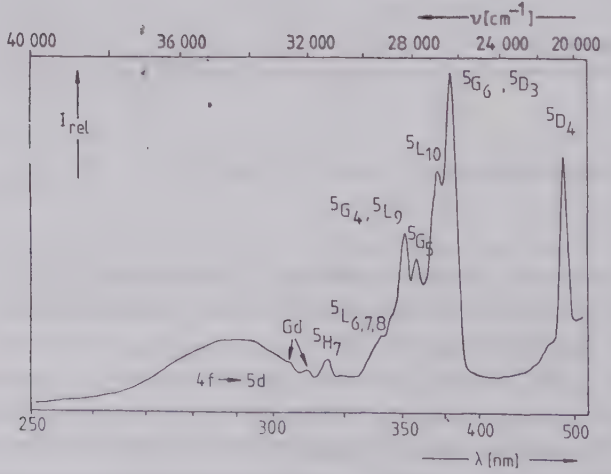


Abb. 9: Anregungsspektrum von GS:$Tb_{0,1}$ für $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, λ_E = 545 nm
Grundzustand: $^7F_6$

Die Emissionsspektren der Tb^{3+} dotierten Verbindungen entsprechen in ihrer Bandenlage und Intensitätsverteilung ebenfalls den Kathodolumineszenzspektren. Intensivster Emissionsübergang ist jeweils $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ (ca. 545 nm).
Ein Vergleich der Lumineszenzintensität der einzelnen mit $Tb_{0,1}$ dotierten Wirtsgitter findet sich in Tabelle 6. In allen Fällen ist bei 4f-Anregung eine intensivere Emission zu beobachten. Die Verbindung GS:$Tb_{0,1}$ zeigt die größte Emissionsintensität im Vergleich der einzelnen Wirtsgitter.
In allen Gittern (bis auf YC; außerhalb des Meßbereichs) ist bei Anregung über den 4f-Übergang bei ca. 435 nm der $^5D_3 \rightarrow {}^7F_4$ Übergang zu beobachten, bei f → d-Anregung fehlt er (Abb. 10).

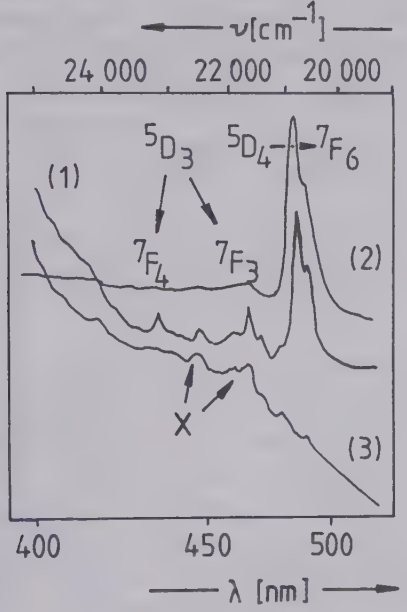


Abb. 10: Emissionsspektrum von GS:$Tb_{0,1}$ im Bereich von ≈ 530 - 420 nm bei Anregung in f → d-Übergang, λ_A = 290 nm (1); in $^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$, $^5G_6$, λ_A = 370 nm (2); zur Identifikation der Lampenlinien (X) ist das an $BaSO_4$ reflektierte Lampenspektrum (3) für λ_A = 370 nm mit eingezeichnet.

Der benachbarte $^5D_3 \rightarrow {}^7F_3$ Übergang bei ca. 465 nm wird von Lampenlinien überlagert, so daß er nicht mit Sicherheit zugeordnet werden kann.

2.6.2.4. Aktivator Tm^{3+}

Die schwach blaue Tm-Emission $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (≈ 455 nm), läßt sich über $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (≈ 360 nm) anregen. In Abbildung 11 ist im Bereich der Xe-Lampenlinien eine zusätzliche Emissionsbande des Tm^{3+} (≈ 800 nm) zu erkennen. Das Anregungsspektrum für diese Bande (Abb. 12) zeigt neben den beiden 4f - Übergängen des Tm^{3+} $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ bzw. $^1G_4$ eine breite Bande bei ca. 300 nm. Bei ihr handelt es sich wohl um das Anregungsmaximum für die Fehlzentrenemission bei ca. 750 nm. Daneben erkennt man noch zwei schwache Gd-Banden ($^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ bzw. $^6P_{1/2}$) an ihrer energiearmen Flanke.

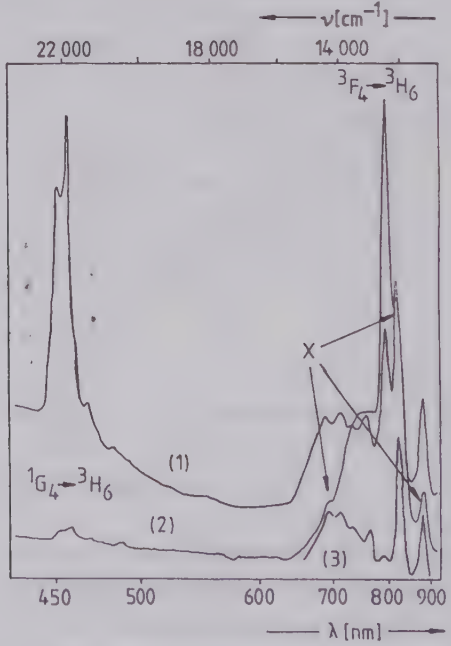


Abb. 11: Emissionsspektren von GS:$Tm_{0,1}$ bei Anregung in $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$, λ_A = 360 nm (1) und in Fehlzentren, λ_A = 300 nm (2). Zur Identifikation der Lampenlinien (X) ist das an $BaSO_4$ reflektierte Lampenspektrum (3) für λ_E = 360 nm mit eingezeichnet

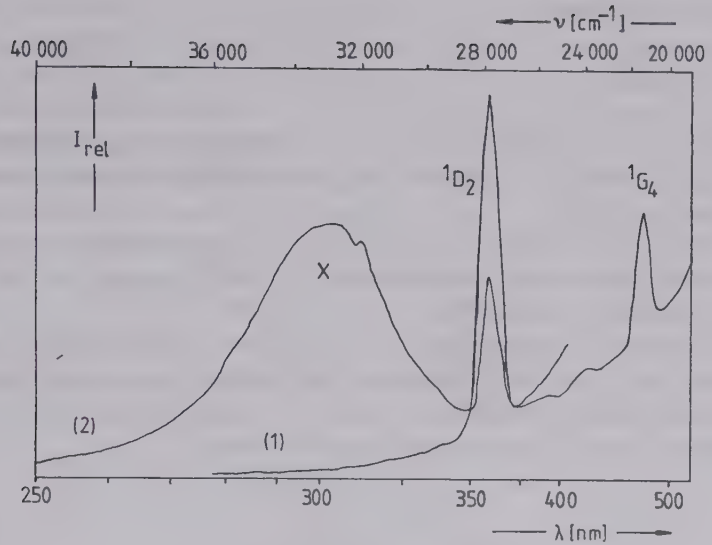


Abb. 12: Anregungsspektrum für GS:$Tm_{0,1}$ für $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, λ_E = 455 nm (1) und $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, λ_E = 800 nm (2). Grundzustand $^3H_6$; Fehlzentren = X

Bei Einstrahlung in die breite Bande ist nur noch die Tm-Emission bei 800 nm ($^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) neben der Gitteremission bei ca. 750 nm, überlagert durch Xe-Lampenlinien zu beobachten. Das läßt sich nur durch eine Energieübertragung zwischen den Gitterfehlstellen und den Tm^{3+}-Ionen erklären. Die Gitterfehler nehmen die Anregungsenergie auf. Der Energietransfer erfordert die Abgabe von Phononen an das Gitter. Die eigentliche Energieübertragung muß auf die Tm^{3+}-Terme $^3F_{2,3,4}$ erfolgen, da bei einer Übertragung auf die energetisch höher liegenden Terme $^1D_2$ oder $^1G_4$ auch die blaue Tm-Lumineszenz $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ zu beobachten sein müßte.

2.7. Kathodolumineszenz

2.7.1. Allgemeines

Kathodolumineszenz wird eine durch einen Elektronenstrahl angeregte Emission eines Leuchtstoffes, im vorliegenden Fall eines Selten Erd aktivierten oxidischen Wirtsgitters , genannt.
Über den Anregungsmechanismus, d.h. die Art der Energieübertragung der in den Leuchtstoff eingedrungenen hochenergetischen Primärelektronen auf den Aktivator, gibt es unterschiedliche Modelle.
Nach Robbins (15 - 18) werden durch die auftreffende hochenergetische, ionisierende Strahlung eine große Anzahl Sekundärelektronen erzeugt und in einem Kaskadenprozeß thermalisierte Elektronen-Loch-Paare (e^-h^+) also Exzitonen gebildet. Die Abbildung 13 zeigt ein Schema des Leuchtmechanismus.

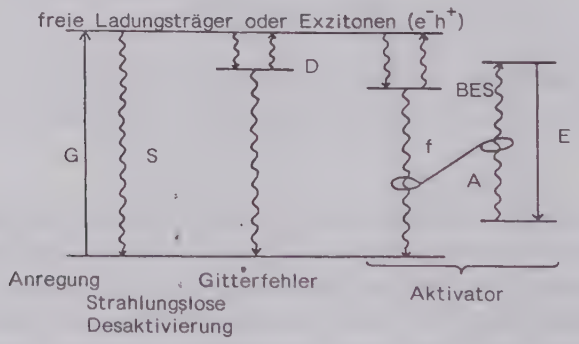


Abb. 13: Kathodolumineszenzmechanismus, schematisch nach Robbins (15)

Die bei der hochenergetischen Anregung entstandenen freien Ladungsträger oder Exzitonen haben mehrere Möglichkeiten, ihre Energie abzugeben (zu rekombinieren) und in den Grundzustand zu gelangen.
Eine davon ist die strahlungslose Desaktivierung durch Rekombination der e^-h^+-Paare im Kristallgitter, an dessen Oberfläche (S), oder an Defektelektronenfallen (D).

Der Anregungsmechanismus für den Aktivator setzt die Ausbildung eines "Bound-Exciton-State" (BES), also eine Anlagerung oder Bindung der Exzitonen oder freien Ladungsträger an ein Aktivatorion (Ln^{3+}), voraus. Die Rekombination der Ladungsträger, der Übergang des BES in den Grundzustand (f) bei gleichzeitiger Energieübertragung auf den Aktivator (A) führt dann zur Emission (E).
Die Lumineszenzausbeute hängt einmal von dem Einfangquerschnitt des Aktivatorions für Exzitonen und freie Ladungsträger und somit vom Aktivatorpotential ab (Abb. 14).

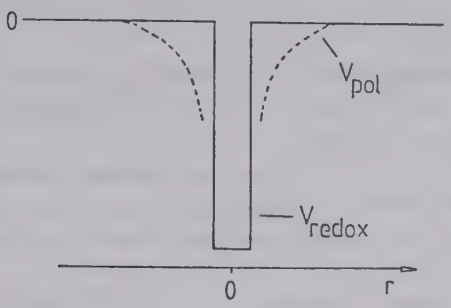
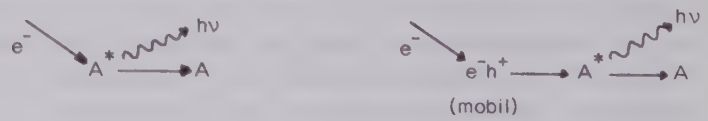


Abb. 14: Aktivatorpotential schematisch nach Robbins (16)

Robbins und Dean (17) schlagen zwei mögliche Beiträge zur Potentialform vor. Zum einen das Redoxpotential (V_{redox}), welches das Oxidations- und Reduktionsverhalten des Selten Erd Ions, in Abhängigkeit von dessen Elektronenkonfiguration wiedergibt. V_{redox} ist für die Fähigkeit Elektronen oder Löcher am Aktivatorplatz festzuhalten und somit für die Stabilität des Exzitonen-Aktivatorkomplexes, der zum BES führt, verantwortlich. Es handelt sich hierbei um ein Potential mit geringer Reichweite aber beträchtlicher Tiefe. Den anderen Beitrag liefert das flache, aber weitreichende Polarisierungspotential (V_{pol}). Es beschreibt die oft große Polarisierbarkeit der Aktivatoren mit nicht abgeschlossener Schale. Die Wirkung dieser schwachen van der Waal's Wechselwirkung vergrößert den Einfangquerschnitt des Aktivators.
Eine weitere notwendige Bedingung für gute Lumineszenz ist, daß der Aktivator Anregungsterme im Bereich der Absorptionskante des Gitters besitzt, welche durch paritätserlaubte Übergänge vom Grundzustand zu erreichen sind (quasi Resonanz).

Bezüglich des Einfangquerschnitts und der Übertragungsrate der Rekombinationsenergie lassen sich zwei Gruppen von Aktivatoren bilden. Ln^{3+} Ionen (Ce, Pr, Tb, Eu) mit starken paritätserlaubten Dipol-Übergängen knapp unter der Absorptionskante des Wirtsgitters besitzen eine hohe Übergangsrate. Diese entsprechen beim Eu^{3+} einem CT O → Eu und bei den anderen Übergängen vom 4f → 5d-Typ. Der durch die Redoxeigenschaften der Ln^{3+} Ionen bestimmte Einfangquerschnitt ist für diese Ionengruppe ebenfalls hoch. Die Aktivatoren Ce^{3+} (f^1), Pr^{3+} (f^2), Tb^{3+} (f^8) sind entsprechend ihrer Elektronenkonfiguration Defektelektronenfallen mit flacherer Potentialmulde und Eu^{3+} (f^6) eine Elektronenfalle.
Die zweite Gruppe bilden die Aktivatoren Sm^{3+}, Gd^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} und Tm^{3+}, welche nur paritätsverbotene 4f → 4f Übergänge aufweisen und Ladungsträger nur schwach zu binden vermögen. Die erzielbare Kathodolumineszenzemission ist bei dieser Gruppe stets gering.
Auch Ozawa (19) unterteilt die Ln^{3+} Ionen ohne Wertigkeitswechsel (z.B.: Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}). Diese Aktivatoren sind nur direkt durch Primär- und Sekundärelektronen anregbar (Abb. 15a). Sie zeigen in der Regel lediglich eine schwache Kathodolumineszenz.
In die andere Gruppe fallen die Aktivatoren, die auch indirekt über mobile Elektronen-Loch-Paare anregbar sind (Abb. 15b). Sie dienen als Rekombinationszentren der e^-h^+ Paare und haben die Möglichkeit zum Wertigkeitswechsel (Ln^{3+} → Ln^{2+}: Eu, Dy, Sm; Ln^{3+} → Ln^{4+}: Pr, Tb). Die Aktivatoren Pr und Tb können auch je nach Wirtsgitter in die andere Gruppe, der nur direkt anregbaren Leuchtzentren fallen.

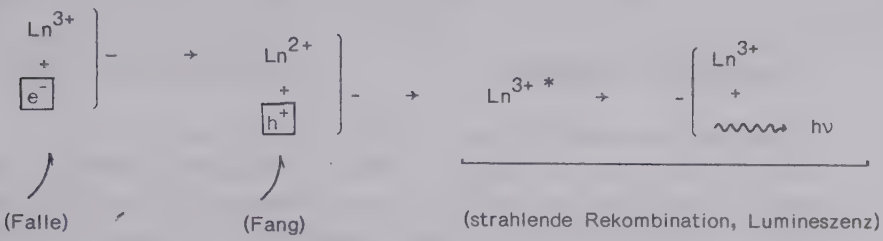
Abb. 15: Anregungsmechanismus für Aktivatoren nach Ozawa (19)
a) ohne möglichen Wertigkeitswechsel b) mit Wertigkeitswechsel



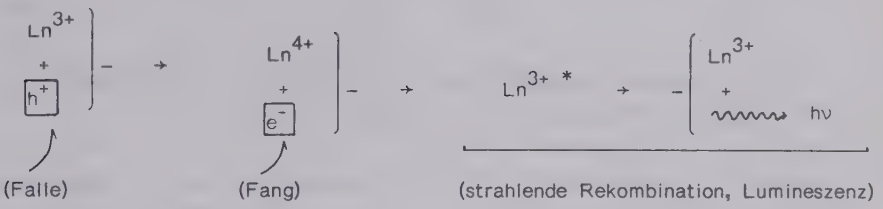
Die angeführten Rekombinationsmechanismen sind in Abbildung 16 schematisch dargestellt.

Abb. 16: Rekombinationsmechanismen der Elektron-Loch-Paare bei Selten-Erd-Aktivatoren, mit Möglichkeit des Wertigkeitswechsels nach Ozawa (19)

a) $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{2+}$



b) $Ln^{3+} \rightarrow Ln^{4+}$



Ein Ln^{3+}-Ion mit Wertigkeitswechsel nach Ln^{2+} (Abb. 16a) entspricht einer Elektronenfalle (Falle). Das beim Einfangen des Elektrons entstehende "negative" Ladungsfeld vermag ein Loch (h^+) anzuziehen (Fang) und es wird ebenfalls vom Aktivator (Ln^{2+}) eingefangen. Hierdurch wird das zuvor gebildete e^-h^+-Paar in den Grundzustand überführt. Der Aktivator übernimmt die freiwerdende Rekombinationsenergie ($Ln^{3+\,*}$) und geht dann strahlend in den Grundzustand über.
Ist bei einem Aktivator Ln^{3+} der Wertigkeitswechsel nach Ln^{4+} gegeben, stellt er eine Defektelektronenfalle dar und der ganze Vorgang läuft in umgekehrter Reihenfolge ab (Abb. 16b).
Dieser Anregungsprozeß kann sich beliebig oft wiederholen.
Da die mittlere freie Weglänge der Elektronen und somit deren Reichweite im Gitter vermutlich kleiner ist, als die der e^-h^+-Paare, zeigen im allgemeinen Aktivatoren, die nur direkt anregbar sind, eine schwächere Kathodolumineszenz als solche, mit möglichem Wertigkeitswechsel und Anregung über e^-h^+-Paare. Die

Wahrscheinlichkeit auf einen Aktivator zu treffen ist somit für die e^-h^+-Paare ungleich größer.

2.7.2. Experimentelle Ergebnisse

Die dotierten Verbindungen des Typs GS:Ln, YS:Ln, GC:Ln und YC:Ln (Ln^{3+} = Pr, Eu, Tb, und GS:$Tm_{0,1}$) zeigen bei der Anregung mit schnellen Elektronen (Kathodenstrahl) eine Emission im sichtbaren Bereich. Für die mit Tm^{3+} aktivierte Probe ist lediglich eine sehr schwache blau-weiße Lumineszenz zu beobachten. Die anderen Aktivatoren liefern intensivere Emissionen (Tb^{3+}, grün; Eu^{3+}, rot; Pr^{3+}, weiß). In Tabelle 7 sind die Strahlungsleistungen einiger Proben und der jeweils intensivste 4f → 4f-Übergang aufgeführt.

Tab. 7: Strahlungsleistung und intensivste Emission der dotierten Granatsysteme $M_{2-x}Ln_xM'Sb_2Zn_3O_{12}$ (M = Gd, Y und M' = Sr, Ca)

Aktivator Ln	A.-Konzentration x	Strahlungsleistung des Typs GS:Ln	GC:Ln	YS:Ln	YC:Ln	Lage (nm)	Zuordnung
Pr	0,1	134	117	131	75		
	0,01	166	142	160	137	486	$^3P_0 \rightarrow {}^3H_4$
	0,0001	15	18	15	16		
Eu	0,1	13	13	22	16	610	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
	0,3	31					
Tb	0,1	17	19	17	24	487, 547	$^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$

Zum Vergleich die Strahlungsleistungen einiger kommerzieller Leuchtstoffe; Y_2SiO_5:Ce,Tb der Firma Riedel de Haën (Lumineszenzfarbe: Blau-weiß) erreicht eine Strahlungsleistung von ca. 1300 und ein roter Farbfernsehröhrenleuchtstoff

der Firma AEG; Y_2O_3:Eu etwa 1200.
Ein Vergleich der Strahlungsleistungen in Tabelle 7 zeigt, daß die GS:Pr und YS:Pr-Reihen, im Rahmen der Fehlergrenze identische Emissionsausbeuten liefern, die deutlich über dem der Ca Reihen liegt. Bei den Reihen der extrem kleinen Pr^{3+} Konzentration ($x = 10^{-4}$), Eu^{3+} ($x = 0{,}1$) bzw. Tb^{3+} ($x = 0{,}1$) liegen die Änderungen im Bereich der Fehlergrenze.

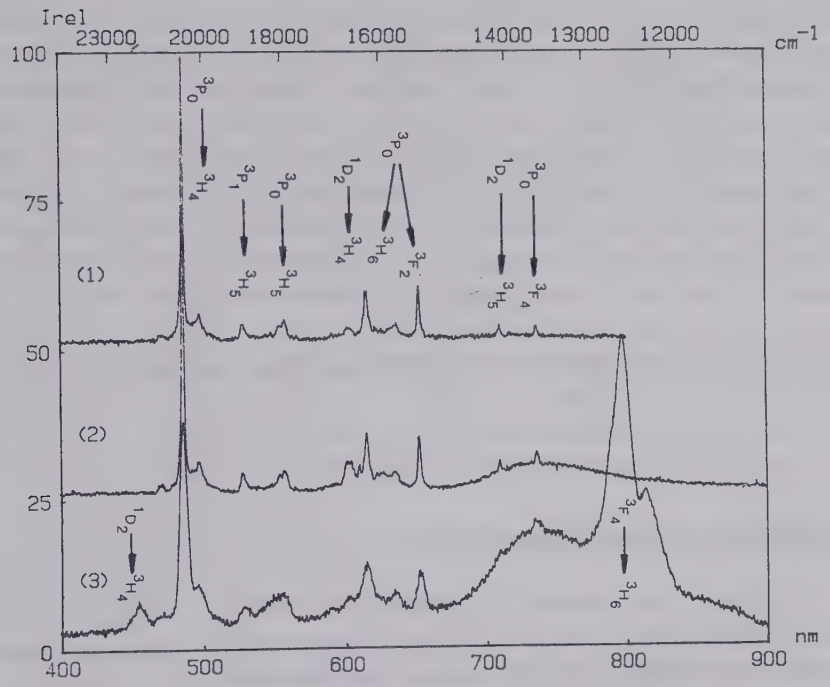


Abb. 17: Kathodolumineszenzspektren von GS:$Pr_{0,1}$ (1), GS;$Pr_{0,0001}$ (2) und GS:$Tm_{0,1}$ (3).

Die Abbildungen 17 und 18 zeigen die Kathodolumineszenzspektren der Reihe GS:Ln^{3+} (Ln^{3+} = Pr, Eu, Tb, Tm).

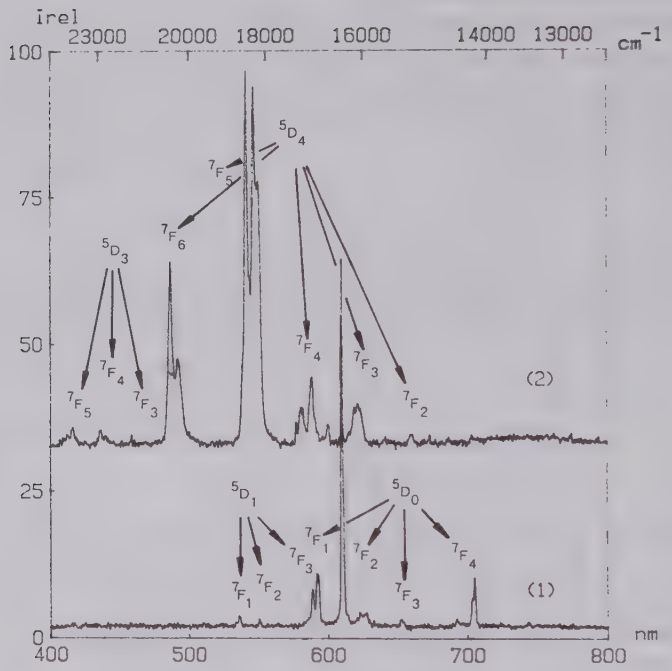


Abb. 18: Kathodolumineszenzspektren von GS:$Eu_{0.3}$ (1) und GS:$Tb_{0,1}$ (2)

Für die Reihe GS:Pr_x wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Strahlungsleistung im Bereich von $10^{-4} \leq x \leq 0{,}15$ untersucht. Die maximale Emissionsintensität wurde für $x = 10^{-2}$ beobachtet.

Bei den Eu^{3+} dotierten Verbindungen konnte wegen der geringen relativen Strahlungsleistung die diese Proben erreichten die Konzentrationsabhängigkeit nur über einen kleinen Bereich untersucht werden. Auch bei ihnen beobachtet man einen Anstieg der Emissionsausbeute mit steigender Aktivatorkonzentration. Für GS:$Eu_{0,3/0,4}$ wird das Maximum erreicht. Die Proben mit einem höheren Eu-Gehalt erreichen, wohl wegen der Konzentrationslöschung, nur geringere Strahlungsleistungen.

Eine Sensibilisierung der Eu-Emission durch Zugabe von Tb (5, 20, 26) konnte am Beispiel von GS:$Eu_{0,4}$,$Tb_{0,1}$ nicht beobachtet werden. Die relative Strahlungsleistung sank im Gegensatz zur Photolumineszenz auf 1/10 des ursprünglichen Wertes ab. Das Emissionsspektrum zeigt nur die üblichen Eu^{3+}-Banden.

Für die Tb- und Tm-Präparate wurde, wegen der ohnehin kleinen Emissionsintensitäten auf die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit verzichtet.

In Abbildung 17 ist in den Spektren der Reihe GS:Pr_x eine leichte Zunahme der roten Bande bei ca. 600 nm und eine zusätzliche breite Bande mit Maximum bei ca. 740 nm für x = 0,0001 zu erkennen. Im Gegensatz zu Szymanski (21, 22), der bei Pentaphosphaten eine starke Lumineszenzsteigerung bei kleinen Aktivatorkonzentrationen bei einer roten Pr-Emission beschrieb, nimmt die relative Strahlungsleistung beim untersuchten Granatsystem stark ab und die weiße Emissionsfarbe bleibt erhalten. Die leichte Zunahme der roten Bande bei ca. 600 nm könnte aber auf den gleichen Mechanismus wie bei Szymanski zurückzuführen sein. Dieser beobachtete einen Rückgang der Intensitäten der Emissionsbanden, die den Ausgangsterm $^3P_1$ oder $^3P_0$ haben. Die vom $^1D_2$ ausgehenden Emissionen, welche ausnahmslos im roten Spektralbereich liegen, nehmen dagegen stark an Intensität zu. Szymanski nimmt unterschiedliche Löschmechanismen für die beiden Terme an.

Für den $^3P_0$-Term: 1) Strahlender Übergang zu den Termen von $^1G_4$ bis $^3H_4$ (Grundzustand)
2) Durch Abgabe mehrerer Phononen nach $^1D_2$
3) Up-conversion zu $^3P_1$ und anschließende Emission (bei Raumtemperatur)
4) Strahlungslose Desaktivierung mit umgekehrter Temperaturabhängigkeit

Für den $^1D_2$-Term: 1) Strahlender Übergang zu den Termen von $^3F_4$ bis $^3H_4$
2) Strahlungslose Desaktivierung; sehr stark konzentrationsabhängig; nach Dornauf und Heber (23) eine nicht resonante Kreuzrelaxation unter Beteiligung von niederenergetischen Phononen.

Die breite Bande zwischen etwa 690 und 850 nm ist wohl auf die Fehlzentrenemission zurückzuführen, die auch in den Photolumineszenzspektren zu beobachten ist (vgl. 2.6.1.).

Die Pr-Spektren der anderen Reihen GC:Pr, YS:Pr und YC:Pr liefern analoge Ergebnisse.

Die Intensitätsverteilung der Eu-Banden ist im untersuchten Bereich konzentrationsunabhängig, auch eine Substitution von Sr durchCa, ebenso wie die Verwendung des Y- oder Gd-Gitters hat keinen Einfluß auf das Spektrenbild.

Die intensivste Emission liegt im roten Spektralbereich bei ca. 610 nm (Abb. 18). Der $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ Übergang ist nicht beobachtbar. Das Ligandenfeld um die Eu^{3+}-Ionen also keine lineare Komponente (24, 25). Der hypersensitive 0 → 2 Übergang und das Auftreten des 0 → 4 Übergangs entspricht einer erzwungenen elektrischen Dipolstrahlung, die nur bei der Abwesenheit eines Symmetriezentrums erlaubt ist (Auswahlregel: $\Delta J = 2, 4, 6$). Dies ist in Übereinstimmung mit der Punktsymmetrie D_2 (kein Inversionszentrum) der Eu-Lage im Gitter. Die schwachen $^5D_1 \rightarrow {}^7F_{1,2}$ und der intensivere $^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ sind die einzigen vom Typ $^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ die beobachtbar sind.

Im Spektrum der Tb-aktivierten Granate ist der grüne Übergang $^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ der intensivste (Abb. 18). Neben den von $^5D_4$ ausgehenden Emissionen treten bei allen Verbindungen Übergänge vom Typ $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$ auf.

Die unterschiedlichen Wirtsgitter verursachen keine Änderung der Intensitätsverteilung im Tb^{3+}-Spektrum. In allen Fällen ist aber eine schwache, breite Bande mit Maximum bei ca. 750 nm zu erkennen. Deren Lage stimmt mit den für die Pr-Reihen mit x = 0,0001 bzw. in Photolumineszenz für das undotierte Wirtsgitter erhaltenen Werte überein. Es handelt sich um eine Emission von Gitterfehlzentren.

Die einzigen Banden, die im GS:$Tm_{0,1}$-Spektrum (Abb. 17) mit Sicherheit einer Tm-Emission zuzuordnen sind, sind bei ca. 800 nm ($^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$) und 455 nm ($^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$) zu erkennen. Alle anderen liegen im Bereich von Pr-Übergängen und zeigen auch eine ähnliche Intensitätsabfolge. Die breite Bande der Fehlzentrenemission mit Maximum bei ca. 750 nm, welche bei den Pr-Reihen mit abnehmender Pr-Konzentration immer stärker wird, ist ebenfalls wieder vorhanden. Die auftretenden Tm-Emissionen entsprechen denen, die in den Photolumineszenzspektren bei Anregung des Aktivators über die breite Anregungsbande der Fehlzentren erhalten werden. Durch die relativ hohen Strahlungsleistungen, die in diesem Granatgitter noch mit kleinsten Pr^{3+}-Konzentrationen (vgl. Tab. 7) erreicht werden (x = 0,0001/ Strahlungsleistung 15) wird klar, daß die geringste Verunreinigung der Ausgangskomponenten oder des Tiegelmaterials mit Pr^{3+}-Ionen zu deutlichen Pr-Banden in den Spektren führen müssen.

2.8. Diskussion

Der Vergleich der erreichten Lumineszenzintensitäten in Photo- und Kathodolumineszenz (Tab. 6, 7) zeigt keine Systematik. Während die Strahlungsausbeute der Verbindung GS:$Eu_{0,4}$ in Photolumineszenz in der Größenordnung von Lumineszenzstandards liegt, kommt sie in der Kathodolumineszenz lediglich auf < 3% des Farbfernsehleuchtstoffes Y_2O_3:Eu (AEG). Die Tb- und Tm-Verbindungen erreichen in keinem Fall die Werte von Lumineszenzstandards. Die Pr-Präparate GS:$Pr_{0,01}$ bzw. YS:$Pr_{0,01}$ erreichen ca 13% eines käuflichen Weiß-Farbstoffes der Firma Riedel de Haën (Y_2SiO_5:Ce,Tb), zeigen aber im Gegensatz zu dessen blau-weißer Lumineszenz ein warmes weiß als Emissionsfarbe. Die Emissionsintensität bei UV-Anregung ist bei den Pr-Verbindungen jedoch gering.

Ein Vergleich der Emissionsausbeuten der unterschiedlichen Wirtsgitter miteinander zeigt deutlich, daß die Sr-haltigen Verbindungen, bei gleicher Aktivatorkonzentration in der Regel besser leuchten, als die Ca-haltigen Gitter. Die GS:Ln_x Proben liefern in der Photolumineszenz durchweg die besten Ergebnisse. In Kathodolumineszenz ist dies nur im Falle der Pr-dotierten Proben mit x = 0,1 und 0,01 klar zu erkennen. Bei x = 0,0001 (Pr), den Eu und Tb dotierten Proben wird der Effekt nicht so klar ersichtlich, da die Werte bei den hier erreichten geringen Strahlungsleistungen keine signifikanten Unterschiede zeigen.

Die geringen Strahlungsleistungen der Tm-dotierten Proben, steht in Übereinstimmung mit den von Robbins et al. (15 - 18) sowie von Ozawa (19) für andere Wirtsgitter entwickelten Modellvorstellungen. Nach Robbins gehört Tm^{3+} zu den Aktivatoren, die nur paritätsverbotene 4f-Übergänge aufweisen und Ladungsträger nur schwach binden können, bzw. nach Ozawa keine Möglichkeit zum Wertigkeitswechsel haben, nur direkt anregbar sind und somit nur eine geringe Kathodolumineszenz erwarten lassen. Die beobachtbaren Pr-Emissionen und die Fehlzentrenemission zeigen, daß diese mit Tm^{3+} bei der Aufnahme der Anregungsenergie in Konkurrenz treten. Auf eine Beteiligung der Gitterfehler am Lumineszenzmechanismus kann für GS:$Tm_{0,1}$ aus einem Vergleich der Photo- und Kathodolumineszenz-Emissionsspektren geschlossen werden, da letzteres weitgehend dem bei UV-Einstrahlung in die Fehlzentren erhaltenen Spektrum entspricht. Bei Einstrahlung in die 4f-Terme des Tm^{3+} erhält man andere Intensitätsverhältnisse (Abb. 11).

Für die Aktivatoren Eu^{3+}, Tb^{3+} und Pr^{3+} sind nach Robbins und Ozawa größere Intensitäten zu erwarten, da das als Elektronenfalle wirkende Eu^{3+}-Ion, bzw. als Defektelektronenfalle wirkende Pr^{3+}, Tb^{3+} die e^-h^+ Rekombinationsenergie auf-

nehmen können. Wegen der Ähnlichkeit der Prozesse sind nach Robbins in allen drei Fällen Lumineszenzintensitäten von gleicher Größenordnung zu erwarten. Ozawa dagegen führt auch Wirtsgitter auf (Y_2O_3, YVO_4), in denen eine direkte Anregung erfolgt, die eine deutlich schwächere Kathodolumineszenz zur Folge hat. Die geringen S_{rel}-Werte der Eu^{3+} und Tb^{3+} dotierten Wirtsgitter zeigen, daß sie keine sehr wirkungsvolle Elektronen- bzw. Defektelektronenfalle darstellen, oder nach Ozawa wohl eine direkte Anregung vorliegt. Das Auftreten der "blauen" Linien im Tb-Spektrum ($\lambda < 480$ nm; $^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$) in den Kathodo- und Photolumineszenzspektren bei 4f-Anregung läßt auf einen identischen Anregungsmechanismus schließen. Eine Erklärung bietet das bei relativ niedriger Energie liegende $4f^75d$-Niveau des Tb^{3+} (Abb. 19). Im Falle hochenergetischer Anregung (A: ${}^7F_6 \rightarrow 4f^75d$)

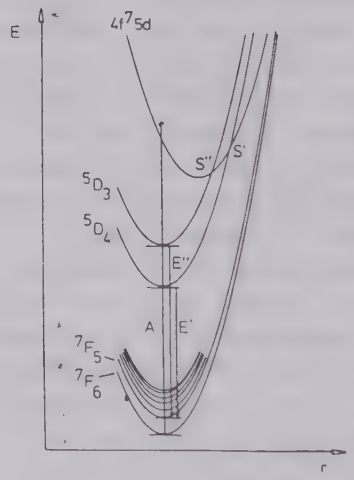


Abb. 19: Vereinfachtes Konfigurationskoordinatendiagramm des Tb^{3+}

in einen Zustand oberhalb der Termuberschneidungspunkte S' und S" werden, bei der anschließenden Relaxation zur Erreichung des Gleichgewichtsabstandes für den angeregten $4f^75d$-Zustand, die Punkte S' und S" nacheinander passiert. Hierbei kann ein strahlungsloser Übergang in die Lumineszenzausgangsniveaus $^5D_3$ und wegen der höheren Lage von S' vor allem in $^5D_4$ stattfinden, es ist also bevorzugt die grune Emission E' zu erwarten. Die Emissionsspektren bei Elektronenstrahl-

bzw. f → d-Anregung mit UV-Licht sollten sichalso entsprechen und keine "blauen" Banden (λ < 480 nm) zeigen. Da das Kathodo- aber ebenso wie das für 4f-Anregung erhaltene Photolumineszentspektrum die "blauen" Übergänge E" zeigt, kann man daraus folgern, daß bei Elektronenstrahlanregung lediglich eine direkte, der 4f-Anregung des Tb^{3+} entsprechende Anregung erfolgt.
Einzig die Pr-dotierten Verbindungen sind im vorliegenden Fall die erwartet guten Defektelektronenfallen. Die Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit in $GS:Pr_x$ über einen großen Bereich ($10^{-4} \leq x \leq 0{,}15$) ergibt einen Verlauf, wie ihn Ozawa

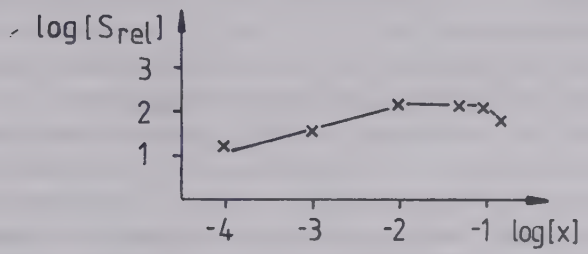


Abb. 20: Konzentrationsabhängigkeit der relativen Strahlungsleistung S_{rel} von $GS:Pr_x$ für $10^{-4} \leq x \leq 0{,}15$

(19) bei einem indirekten Anregungsprozeß über mobile e^-h^+-Paare beschreibt (Abb. 20). Für kleine x ist ein linearer Intensitätsanstieg mit zunehmender Konzentration zu erkennen. Bei $x = 10^{-2}$ zeigt der Kurvenverlauf einen scharfen Knick. Der anschließende flachere Kurventeil beschreibt den Sättigungsbereich. Mit einsetzender Konzentrationslöschung sinkt die Emissionsausbeute ab.

3. Perowskite vom Typ $Sr_3La_2W_2O_{12}$

3.1. Darstellung

Die Verbindungen der Reihe $Sr_3La_{2-x}Ln_xW_2O_{12}$, in der Folge mit $SW:Ln_x$ abgekürzt, wurden je nach der geplanten Verwendung, nach unterschiedlichen Methoden dargestellt. Die für die Photolumineszenz im sichtbaren oder Kathodolumineszenz vorgesehenen Präparate wurden nach der "Kurzzeitmethode" (KM) dargestellt. Im Gegensatz zur "Langzeitmethode" (LM), welche Präparate mit besseren Emissionseigenschaften im IR ergab.

In beiden Fällen wurden stöchiometrische Mengen der Ausgangskomponenten $SrCO_3$, La_2O_3, Ln_2O_3 und W sorgfältig in einer Achatreibschale verrieben.

Bei der LM wurde das Gemisch dann bei 1150 °C in Korundtiegeln geglüht. Der Glühprozeß wurde nach ca. 1, 12, 24 und dann alle 50 h unterbrochen, um das Reaktionsgemisch erneut zu homogenisieren. Die Gesamtglühzeit betrug in der Regel ca. 300 h. Die hohe Glühtemperatur läßt als Nebenprodukt ein wenig reaktives $SrWO_4$ entstehen, dessen Beseitigung für die lange Glühdauer verantwortlich ist.

Bei der KM wurde das homogenisierte Gemisch der Ausgangskomponenten 10x5 min. bei 700 °C in Korundtiegeln geglüht und bei den relativ niedrig liegenden Temperaturen teilweise in reaktionsfähiges $SrWO_4$ überführt. Das so vorbehandelte Gemisch wurde abschließend 3x1 h bei 1200 °C geglüht und das intermediär entstandene $SrWO_4$ mit in den Perowskit eingebaut. Die Proben wurden zwischen den einzelnen Heizphasen jeweils erneut homogenisiert.

Der Reaktionsverlauf wurde in beiden Fällen röntgenographisch verfolgt.

Die pyknometrisch bestimmten Dichte werte (ρ_g) der Verbindungen stimmen gut mit den berechneten Werten überein (Tab. 8).

Tab. 8: Dichtewerte von $SW:Ln_x$

Ln	x	ρ_b (g/cm^3)	ρ_g (g/cm^3)	Abweichung (%)
Er	0,02	6,770	6,65	2
Eu	0,5	6,855	6,57	4

Die Abweichung wird durch Gitterfehler und durch unvollständige Benetzung der Probe mit Oktan verursacht.

Tab. 9: Analysendaten von $SW:Ln_x$

Ln	x	Sr-Gehalt berechnet	gemessen
La	2	23,9 %	23,8 %
Eu	0,6	23,7 %	23,6 %

Die Analysen erfolgten bei der undotierten Verbindung $SW:La_2$ und $SW:Eu_{0,6}$ durch flammenphotometrische Bestimmung des Sr-Gehaltes (Tab. 9) und ergaben nur unwesentliche Abweichungen vom berechnetenWert.
Dargestellt wurden neben den reinen Wirtsgittern, die mit einem Seltenen Erd aktivierten Wirtsgitter (Tab. 10) SW:Ln und zusätzlich zur Darstellung von Mehrbandenemittern oder zur Sensibilisierung einer Aktivatoremission, alle möglichen Kombinationen der Seltenen Erden Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Yb in Verbindungen vom Typ $SW:Ln_{0,1},Ln'_{0,1}$ (Ln: Aktivator 1; Ln': Aktivator 2 bzw. Sensibilisator).

Tab. 10: Liste der Präparate vom Typ $SW:Ln_x$

Ln	x	homogen bis x≤	Ln	x	homogen bis x≤
Nd	0,08 - 0,3		Ho	0,05 - 0,3	
Sm	0,025 - 0,2		Er	0,05 - 0,3	0,2
Eu	0,1 - 0,75	0,69	Tm	0,05 - 0,3	0,17
Dy	0,05 - 0,3		Yb	0,08 - 0,15	0,11

3.2. Röntgenographische Ergebnisse

Die Verbindungen kristallisieren in einer rhomboedrischen Perowskitstruktur. Es handelt sich um eine 24 Schichtstruktur. Die Gitterkonstanten für die undotierten Wirtsgitter liegen bei a = 9,946 (5) Å und c = 56,716 (15) Å . Es besteht Isotypie zu $Sr_5Re_2O_{12}$ (6).
Das Wirtsgitter $Sr_3La_2W_2O_{12}$ toleriert nur geringere Konzentrationen der kleineren Seltenen Erden. In der Eu-Reihe ($r_{Eu^{3+}}$ = 0,950 Å (7)) konnte die Verbindung $SW:Eu_{0,69}$ noch homogen erhalten werden, bei der Serie des kleineren Er^{3+} ($r_{Er^{3+}}$ = 0,881 Å (7)) zeigt sich bereits bei der Zusammensetzung $SW:Er_{0,2}$ eine

kubische Konkurrenzphase, beim noch kleineren Tm^{3+} ($r_{Tm^{3+}}$ = 0,869 Å (7)) bereits bei $SW:Tm_{0,17}$.
Eine vollständige Indizierung findet sich unter (27). Die unterschiedlichen Darstellungsbedingungen haben keinen Einfluß auf die Kristallstruktur.

3.3. Untersuchung der Gitterfehler des Wirtsgitters

3.3.1 Diffuse Reflexionsspektren

Die undotierte Verbindung $SW:La_2$ (Abb. 21) zeigt im kurzwelligen Teil ihres diffusen Reflexionsspektrums einen steilen Anstieg, der dem CT $O \rightarrow W^{6+}$ entspricht (28). Ihm vorgelagert erkennt man im langwelligen Bereich (ca. 475 nm) eine weitere Bande, die auf die Anwesenheit von fehlerhaften WO_6 Gruppen hindeutet (29).

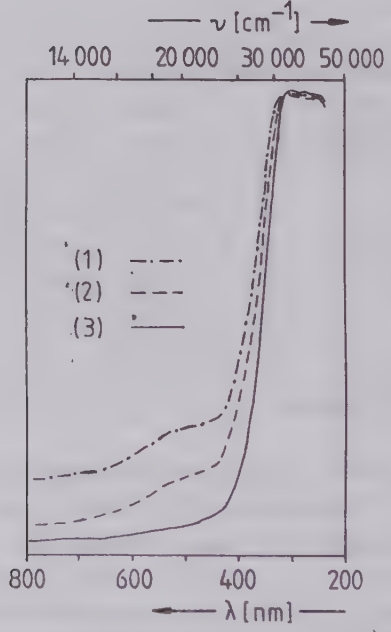


Abb. 21: Diffuse Reflexionsspektren von $SW:La_2$ im Bereich von 200 - 800 nm (1) nach LM (300 h; 1150 °C), (2) nach KM (7x10 min. 700 °C, dann 1150 °C) und (3) nach KM (10x5 min. 700 °C, 1200 °C) dargestellt.

Die Intensität dieser Bande ist stark von den Darstellungsbedingungen der Verbindungen abhängig (Abb. 21).
Die Lage der Bandkante schwankt zwischen 300 nm beim KM Präparat (3) und 310 nm bei der LM-Probe (1).

3.3.2. Schwingungsspektroskopische Untersuchung

Für die WO_6-Oktaeder der Symmetrie O_h sind zwei IR- (ν_3, ν_4; Rassen T_{1u}) und drei Ramanaktive Schwingungen (ν_1, ν_2, ν_5), der Rassen A_{1g}, E_g und T_{2g} zu erwarten (30), bei Symmetrieerniedrigung ist für die Frequenzen der Rassen E und T mit entsprechenden Aufspaltungen zu rechnen.
Das Ramanspektrum des reinen Wirtsgitters ist in Abbildung 22 zu finden, die Zuordnung erfolgte mit Hilfe von (31).

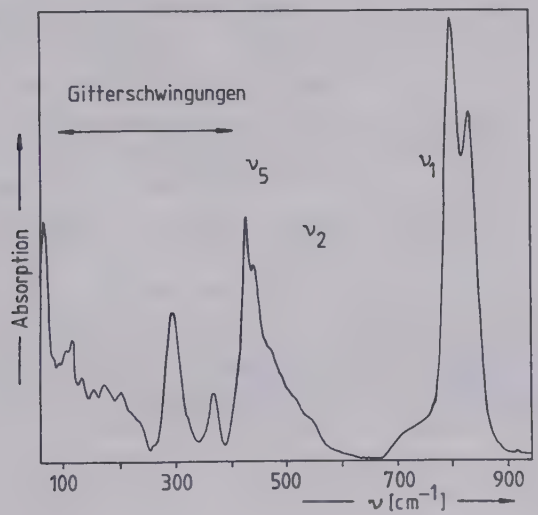


Abb. 22: Ramanspektrum von SW:La_2 (KM: 700 - 1200 °C)

Die Aufspaltung der ν_1-Schwingung (800, 830 nm) deutet auf mindestens zwei unterschiedliche WO_6-Zentren hin, da die ν_1 als totalsymmetrische Schwingung vom Typ A_{1g} (Symmetrie O_h), somit nicht entartet, bei Symmetrieerniedrigung nicht aufspaltet. Im Bereich von ν_2 und ν_5 ist eine breite strukturierte Bande mit zwei

Maximas bei ca. 430 und 445 cm^{-1} und zwei als Schultern angedeutete Banden bei ca. 475 und 540 cm^{-1} zu erkennen. Der energiearme Bereich des Spektrums zeigt die Gitterschwingungen, die nicht im Einzelnen zugeordnet werden können. Die IR- und FIR-Spektren zeigen die getrennten Valenz- (ν_3, 600 cm^{-1}) und Deformationsschwingungen (ν_4, 300 cm^{-1}) und im energiereichen Teil weitere Gitterschwingungen (Abb. 23).

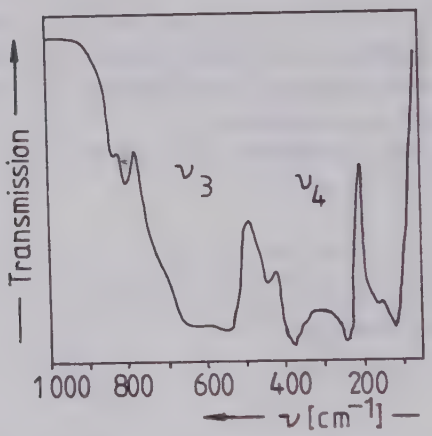


Abb. 23: IR- und FIR-Spektrum von SW:La_2 (KM: 700 - 1200 °C)

Die Schwingungsspektren (Raman, IR + FIR) lassen keine Veränderungen erkennen, die auf eine zunehmende Anzahl von Fehlstellen und somit auf die unterschiedlichen Darstellungsbedingungen (KM, LM) zurückzuführen sind.

3.3.3. Diskussion

In Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen (LM; KM) werden in den Elektronenspektren des reinen Wirtsgitters deutliche Unterschiede sichtbar. Die dem CT vorgelagerte Bande ist bei der LM sehr viel intensiver als bei der KM (vgl. 3.3.2.). Nach Blasse (29) wird die Bande durch fehlerhafte WO_6-Gruppen verursacht. Die Schwingungsspektren dagegen zeigen keine solche Abhängigkeit von der Dar-

stellungsmethode der Präparate. Die Separation der Oktaederschwingungen gilt nur in erster Näherung. Durch die Kopplung der Schwingungen im Gitter und/oder die kleine Konzentration der Fehlzentren sind durch sie verursachte Effekte in den Schwingungsspektren nicht beobachtbar.

3.4. Spektroskopische Untersuchungen des dotierten Wirtsgitters SW:Ln

3.4.1. Diffuse Reflexionsspektren

In den mit Ln^{3+} dotierten Verbindungen SW:Ln^{3+} treten zum CT WO_6 (vgl. 3.3.1.) zusätzliche $4f^n \rightarrow 4f^{n'}$ Übergänge im Termsystem der jeweiligen dreiwertigen Seltenen Erden auf. Da diese mit $\Delta l = 0$ paritätsverboten sind, ist mit geringen Intensitäten zu rechnen. Wegen der kleinen Ausdehnung und guten Abschirmung der 4f-Orbitale haben Ligandenfeldeffekte kaum einen Einfluß auf die Termaufspaltung. Niedrigsymmetrische Ligandenfelder können jedoch eine Aufweichung der Übergangsverbote und so eine Intensitätssteigerung bewirken.
Die Spektren der Verbindungen SW:Ln (Ln = Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) und zugehörige Zuordnungstabellen sind unter (27, 32) zu finden.
Am Beispiel von SW:$Tm_{0,1}$ wurde der Einfluß von Gitterfehlern auf die Intensität der 4f- Übergänge untersucht (Abb. 24). Ein Vergleich der diffusen Reflexionsspektren der nach der LM und KM dargestellten Präparate ergibt über den gesamten Spektralbereich (320 - 2500 nm) eine deutlich geringere Intensität der Absorptionen in der Probe mit der geringeren Anzahl an Fehlstellen (KM; vgl. 3.3.1.).
Die IR-Emission der nach der LM dargestellten Tm-Verbindung ($\simeq 2\mu m$) ist um den Faktor 1,8 intensiver als nach der KM. Es ist also deutlich zu erkennen, daß bei größerem Anteil an fehlerfreien WO_6-Gruppen das Paritätsverbot stärker aufgeweicht wird und die verbotenen 4f-Übergänge an Intensität gewinnen. Die dem CT vorgelagerte Bande, die durch die Fehlzentren verursacht wird, ist ebenfalls zu erkennen (vgl. 3.3.1.).
Da die Intensität der Negativbande (Emissionsbande) im IR mit zunehmender Fehlstellenzahl im Gitter wächst, wurden alle Verbindungen bei denen eine IR-Emission oder Sensibilisatorwirkung eines Seltenen Erds untersucht werden sollte, nach der LM dargestellt, um einheitliche Bedingungen zu erzielen.

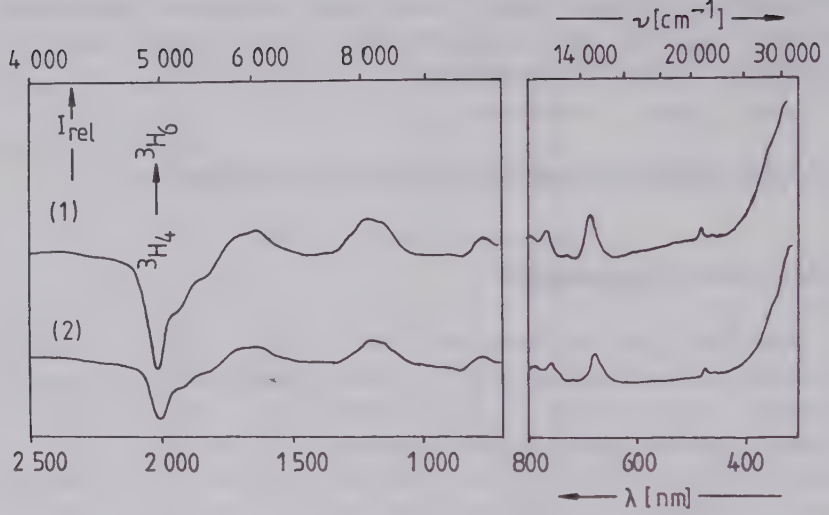


Abb. 24: Diffuse Reflexionsspektren von SW:$Tm_{0,1}$
(1) nach LM, (2) nach KM dargestellt

3.4.2. Photolumineszenz des einfach dotierten Wirtsgitters und Mehrbandenemitter

Das reine Wirtsgitter zeigt im UV eine starke Absorption, die bei etwa 350 nm einsetzt und einem CT $O \rightarrow W^{6+}$ entspricht. Bei Anregung in die Bandkante (ca. 310 nm) kann bei 77K eine breitbandige, blaue Emission (ca. 480 nm) beobachtet werden. Die Werte fallen in die üblichen Bereiche für oktaedrische WO_6-Gruppen (29, 33). Bei Raumtemperatur (RT) ist die WO_6-Lumineszenz weitgehend thermisch gelöscht.

Die mit Ln = Sm, Eu, Dy, Ho, Er und Tm aktivierten Verbindungen emittieren bei RT im sichtbaren Gebiet; für Pr und Tb ist keine nennenswerte Emission zu beobachten. Einige zeigen ausschließlich Emissionen im nahen IR, so die mit Nd und Yb dotierten Wirtsgitter und andere zeigen Emissionen sowohl im sichtbaren als auch im IR-Bereich ($\lambda_E < 2{,}5\mu$). Dazu gehören die mit Ho, Er und Tm akti-

vierten Gitter. In Tabelle 11 sind die intensivsten Emissionsmaximas mit dem zur Einstrahlung verwendeten Übergang zusammengestellt. Die Abbildung der Emissions- und Anregungsspektren für den sichtbaren Bereich mit den zugehörigen Zuordnungstabellen sind in (27) zu finden. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse und deren Diskussion für die sichtbare und die IR-Emission sind in (32, 34, 35) zu finden.

Tab. 11: Bandenlage und Zuordnung der intensivsten Emissions- und zugehörigen Anregungsmaxima von Verbindungen des Typs SW:Ln

Verbindung	Anregung	Emission	
		sichtbares Gebiet	nahes IR
SW:Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2,7/2}, {}^4S_{3/2}$ (800 nm)		$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1000 nm)
SW:Sm	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^4L_{13/2}$ (410 nm)	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ (615 nm)	
SW:Eu	$^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (465 nm) $\rightarrow {}^5L_6$ (395 nm)	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm)	
SW:Dy	$^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$ (355 nm)	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (575 nm)	
SW:Ho	$^5I_8 \rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ (460 nm) $\rightarrow {}^3H_{5,6}$ (365 nm)	$^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (555 nm)	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (2000 nm)
SW:Er	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (380 nm) $\rightarrow {}^4I_{9/2}$ (825 nm)	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (560 nm)	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (1560 nm)
SW:Tm	$^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (360 nm) $\rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ (800 nm)	$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (460 nm)	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (1820 nm)
SW:Yb			$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (1025 nm) a)

a) aus den diffusen Reflexionsspektren

3.4.3. Spektroskopische Untersuchungen an doppelt aktivierten Verbindungen SW:Ln,Ln'

Auf der Suche nach einem Mehrbandenemitter im sichtbaren Bereich, d.h. einem Leuchtstoff, der in der Lage ist, je nach Anregungswellenlänge in der einen, oder in der anderen Farbe zu emittieren, wurde das Wirtsgitter SW:La_2 mit jeweils zwei unterschiedlichen Seltenen Erden aktiviert. In der Regel zeigen so präparierte Wirtsgitter lediglich eine Mischfarbe. Erste Beispiele einer selektiven, getrennten Anregung der beiden Aktivatoren und eine getrennte Emission wurden in (28, 36, 37) beschrieben.
Für die Verbindungen SW:$Eu_{0,1}$,$Tm_{0,1}$ und SW:$Er_{0,1}$,$Tm_{0,1}$ war die Suche erfolgreich, während für SW:Eu,Er keine befriedigende rot/grün Trennung erzielt wurde.

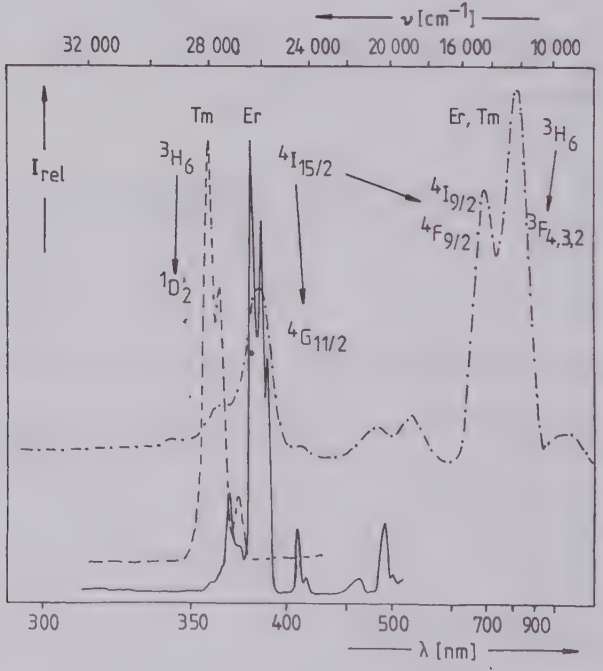


Abb. 25: Anregungsspektren von SW:$Er_{0,1}$,$Tm_{0,1}$; ——— $\lambda_E \approx 550$ nm (Er^{3+}) ------- $\lambda_E \approx 460$ nm und -•-•-•- $\lambda_E \approx 1820$ nm (Tm^{3+}); alle Spektren bei RT registriert.

In den Anregungsspektren von SW:Er,Tm für den sichtbaren Bereich (Abb. 25) ist zu erkennen, daß sich die Seltenen Erden selektiv über ihre jeweiligen intensivsten 4f → 4f-Übergänge anregen lassen (38), über $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ das Tm^{3+}- bzw. über $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ das Er^{3+}-Ion. In den Emissionsspektren (Abb. 26) wird deutlich, daß eine gute Farbtrennung erzielt wird. Bei Er-Anregung ist lediglich eine grüne Er^{3+}-Lumineszenz ($^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) und bei Tm-Anregung fast ausschließlich eine blaue Tm^{3+}-Emission ($^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$) zu beobachten. Gleiches gilt für die Selten Erd-Kombination Eu/Tm, welche eine rote (Eu-Anregung) und eine blaue (Tm-Anregung) Lumineszenz zeigt. Für die Er/Tm dotierte Probe wird zusätzlich eine starke

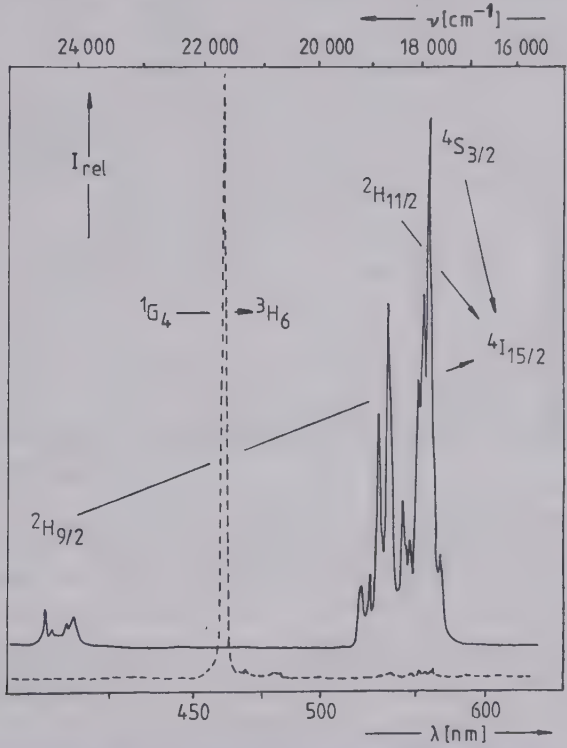


Abb. 26: Emissionsspektren von $SW:Er_{0,1},Tm_{0,1}$ im sichtbaren Bereich, bei RT registriert; ——— $\lambda_A \simeq 380$ nm (Er^{3+}); ------ $\lambda_A \simeq 360$ nm (Tm^{3+})

Zunahme (ca. 50%) der Tm-Emission im nahen IR (ca. 1,9 μm) gegenüber $SW:Tm_{0,1}$ in den diffusen Reflexionsspektren (Abb. 27) beobachtet (32, 35). Die IR-Emission des Er^{3+} im Bereich von ca, 1,5 μm ist nicht mehr wahrnehmbar.

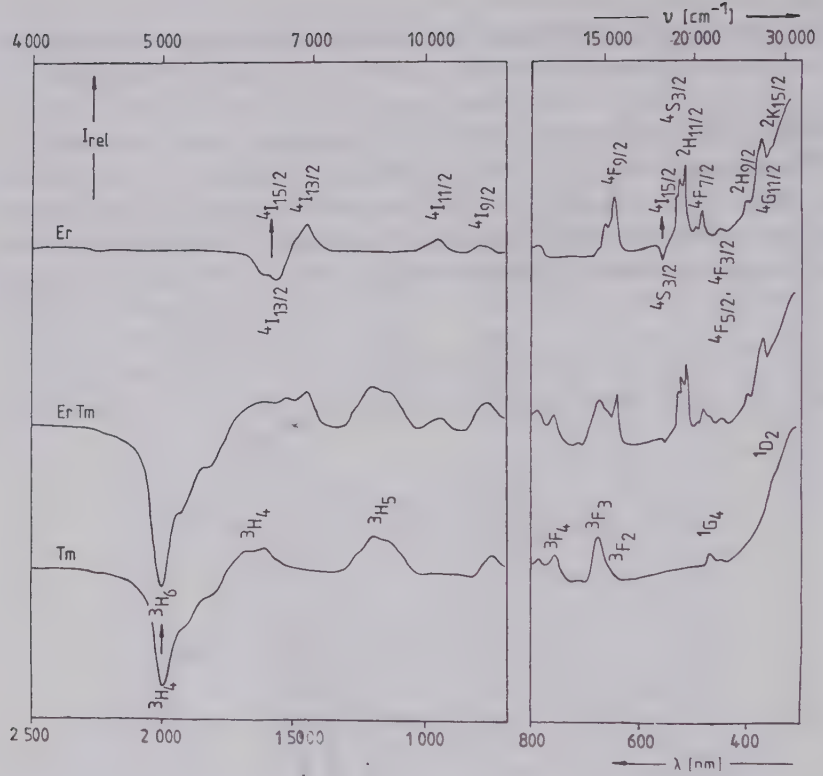


Abb. 27: Diffuse Reflexionsspektren von SW:$Er_{0,1}$,$Tm_{0,1}$ und zum Vergleich SW:$Er_{0,1}$(Grundzustand $^4I_{15/2}$) und SW:$Tm_{0,1}$($^3H_6$).

Im Anregungsspektrum der Tm-IR-Emission (Abb. 25) sind Banden des Er^{3+} ($^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ und $^4I_{9/2}$, $^4F_{9/2}$) und Tm^{3+} ($^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ und $^3F_{4,3,2}$) nebeneinander zu erkennen. Dies ist ein Beweis für eine Energieübertragung $Er^{3+} \rightarrow Tm^{3+}$. Das Er-Ion überträgt als Sensibilisator Energie auf den Aktivator Tm^{3+} und verstärkt so dessen Emission. Das Emissionsspektrum ist in Abbildung 28 zu finden. Auch in ihm ist die Er^{3+}-Lumineszenz bei ≈ 1,5 µm nicht mehr zu erkennen.
Dieser Effekt, der Sensibilisierung der IR-Emission eines Aktivators durch Einbau einer zweiten Seltenen Erde, wurde an anderen Wirtsgittern bereits beobachtet (39, 40, sowie die dort zitierte Literatur). In der Folge wurden alle möglichen

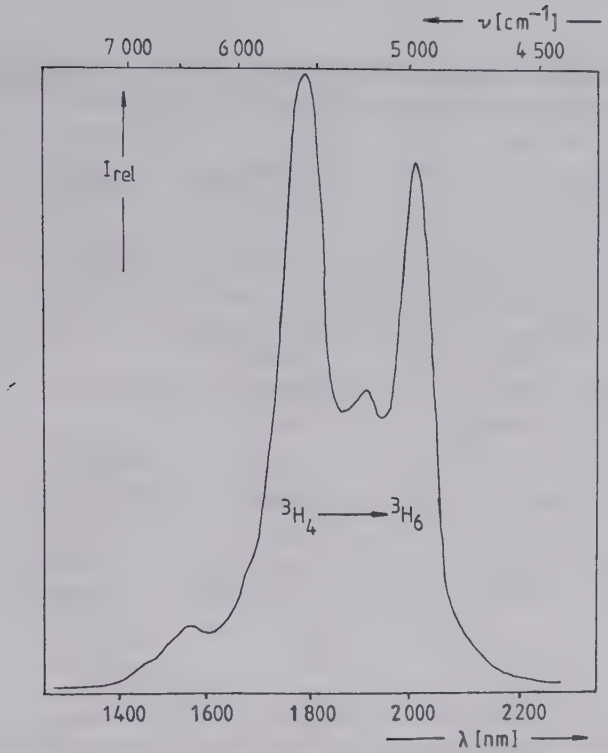


Abb. 28: IR-Emissionsspektrum von SW:$Er_{0,1}Tm_{0,1}$; $\lambda_A \simeq$ 800 nm (Tm^{3+}, Er^{3+}); bei RT registriert.

Zweierkombinationen der dreiwertigen Seltenen Erden zur Dotierung des Wirtsgitters SW:La_2 verwendet, um durch Sensibilisierung eine Steigerung der IR-Emissionen zu erreichen. Als Auswahlkriterium für eine gründliche Untersuchung der Photolumineszenz diente eine Steigerung der Selten Erd-Lumineszenz in den diffusen Reflexionsspektren (Negativbande) gegenüber den einfach dotierten Präparaten (vgl. Abb. 27).

In Tabelle 12 sind die intensivsten Emissions- mit ihren zugehörigen Anregungsmaxima der Präparate, die eine Lumineszenzsteigerung durch Einfluß eines Sensibilisators zeigen, zusammengestellt.

In den Verbindungen SW:Ho,Er und SW:Ho,Tm lassen sich die beiden Seltenen Erden für eine Emission im sichtbaren Gebiet, nur gemeinsam im UV anregen, da ihre 4f-Energieniveaus im jeweiligen Bereich sehr eng beisammen liegen. Ersteres zeigt also eine grüne und eine IR-Emission, das andere eine grün-blaue Mischfarbe und eine Lumineszenz im nahen IR. Inbeiden Fällen handelt es sich somit um Mehrbandenemitter.

Tab. 12: Bandenlage und Zuordnung der intensivsten Emissions- und zugehörigen Anregungsmaxima einiger Verbindungen SW:Ln,Ln'

Verbindung	Anregung	Emission sichtbares Gebiet	nahes IR
SW:Ho,Er	$^5I_8 \rightarrow {}^5G_6, {}^3K_8$ (≈460 nm; Ho) $\rightarrow {}^3H_{5,6}$ (≈365 nm; Ho) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (≈380 nm; Er) — a)	$^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (≈555 nm; Ho) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈560 nm; Er)	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (≈2000 nm; Ho)
SW:Ho,Tm	$^5I_8 \rightarrow {}^3H_{5,6}$ (≈365 nm; Ho) $\rightarrow {}^5G_6, {}^3K_8$ (≈460 nm; Ho) $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (≈360 nm; Tm)	$^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (≈555 nm; Ho) $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (≈460 nm; Tm)	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (≈2000 nm; Ho)
SW:Ho,Yb	$^5I_8 \rightarrow {}^3H_{5,6}$ (≈365 nm; Ho) $\rightarrow {}^3K_8, {}^5G_6$ (≈460 nm; Ho) $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (≈920 nm; Yb)	$^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$ (≈555 nm; Ho)	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$ (≈2000 nm; Ho)
SW:Er,Yb	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (≈380 nm; Er) $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (≈920 nm; Yb)	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈560 nm; Er)	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈1560 nm; Er)
SW:Tm,Er	$^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (≈360 nm; Tm) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$ (≈380 nm; Er) $^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4F_{9/2}$ $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ (≈800 nm; Er, Tm)	$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (≈460 nm; Tm) $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ (≈560 nm; Er)	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (≈1820 nm; Tm)
SW:Tm,Yb	$^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ (≈360 nm; Tm) $^3H_6 \rightarrow {}^3F_{4,3,2}$ $^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ (≈770 nm; Tm, Yb)	$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ (≈460 nm; Tm)	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ (≈1820 nm; Tm)
SW:Yb,Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4F_{5/2}, {}^2H_{9/2}$ (≈800 nm; Nd) $\rightarrow {}^4F_{7/2}, {}^4S_{3/2}$ (≈740 nm; Nd)		$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ (≈1000 nm; Yb)

a) keine getrennte Anregung möglich

Die mit Ho/Yb bzw. Er/Yb-aktivierten Verbindungen zeigen jeweils zwei Emissionen, im grünen und nahen IR. SW:Tm,Er zeigt zwei getrennte im sichtbaren (blau/grün) und eine weitere im IR. Eine blaue und eine IR-Lumineszenz zeigt SW:Tm,Yb und SW:Yb,Nd lediglich eine Emission des Yb im nahen IR (vgl. Tab. 13).

Tab. 13: Emissionsfarben bzw. -bereiche einiger Verbindungen vom Typ SW:Ln,Ln' (Ln: Aktivator; Ln': Sensibilisator) und Intensitätsvergleich der IR-Emissionsbande im Vergleich zu SW:Ln in den diffusen Reflexionsspektren (DR).

Verbindung	Emissionsbereiche	IR-Emission in DR Vergleich zu SW:Ln
SW:Ho,Er	grün, IR	+ 50 %
SW:Ho,Tm	blau-grün, IR	+ 350 % *
SW:Ho,Yb	grün, IR	+ 40 %
SW:Er,Yb	grün, IR	+ 50 %
SW:Tm,Er	blau, grün, IR	+ 50 %
SW:TmYb	blau, IR	+ 30 %
SW:Yb,Nd	IR	+ 150 %

*: der Ho-Anteil wurde durch Annahme gleicher Intensitätsverteilung innerhalb des Ho-Multipletts wie in SW:Ho,Yb näherungsweise berechnet.

In den Kombinationen Ho/Er, Ho/Tm,Ho/Yb wirken Er^{3+}, Tm^{3+}und Yb^{3+} als Sensibilisator. Die Ho^{3+}-Emission aus den diffusen Reflexionsspektren wächst im Vergleich zu SW:Ho um ca. 50%, 350% bzw. 40%. Die Er^{3+}-Lumineszenz läßt sich durch Yb^{3+} um ca. 50% und die von Tm^{3+} durch Er^{3+} um etwa 50% und Yb^{3+}um ca. 30% steigern. In SW:Yb,Nd wächst die Emissionsintensität des Yb^{3+}um ca. 150% gegenüber SW:Yb (Tab. 13).

Die Spektren und die Diskussion der Ergebnisse, besonders der Übertragungsmechanismen sind in (32, 35, 41) zu finden.

Einen Überblick über die diffusen Reflexionsspektren der Verbindungen SW:Ln,Ln' (Ln bzw. Ln' = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb) gibt Tabelle 14. Von den 55 dargestellten Selten Erd-Kombinationen sind nur jene in der Tabelle enthalten, die Emissionen aufweisen, welche in den diffusen Reflexionsspektren als Negativbanden erscheinen. Ebenfalls nicht aufgeführt sind die Präparate, bei denen wegen der Überlagerung der Emission durch Absorptionsbanden des zweiten Seltenen Erds, keine Aussage gemacht werden kann. Der Vergleich der Emissions-

Tab. 14: Überblick über die diffusen Reflexionsspektren einiger Verbindungen SW:Ln,Ln'; Zuordnung der auftretenden Emissionsbanden und Vergleich deren Intensität mit SW:Ln bzw. Ln'

Übergang	Vergleich zu SW:Ln	Ln	Ln'	Vergleich zu SW:Ln'	Übergang
		Pr	Nd	--	$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$
			Yb	--	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
$^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	--	Nd	Eu	a)	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
	-		Gd		
	--		Tb		
	--		Ho	a)	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$
	--		Er	a)	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				--	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	a)		Tm	--	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
	b)		Yb	++b)	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
		Sm	Eu	-	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
			Dy	-	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
			Tm	--	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	-	Eu	Gd		
	-		Tb		
	-		Dy	-	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
	-		Ho	a)	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$
	-		Er	--	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				-	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	-		Tm	--	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
	-		Yb	-	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
		Gd	Dy	-	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
			Ho	-	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$

Übergang	Vergleich zu SW:Ln	Ln	Ln'	Vergleich zu SW:Ln'	Übergang
		Gd	Er	--	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				-	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
			Tm	±	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
			Yb	-	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
		Tb	Dy	-	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
			Ho	-	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$
			Er	--	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				-	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$	-	Dy	Ho	--	$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$
	-		Er	a)	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				-	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	-		Tm	--	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
	-		Yb	a)	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
$^5I_7 \rightarrow {}^5I_8$	++	Ho	Er	-	$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
				-	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	++		Tm	-	$^4H_4 \rightarrow {}^3H_6$
	+		Yb	-	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	--	Er	Tm	++	$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	-				
$^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	++		Yb	-	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$
$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	-				
$^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$	+	Tm	Yb	a)	$^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$

a) von Absorptionsbande überlagert

b) Emissionen der beiden Seltenen Erden können in diesem Bereich nicht getrennt werden

intensitäten von SW:Ln,Ln' mit SW:Ln bzw. SW:Ln' gibt einen schnellen Überblick über eine Sensibilisator- (+) oder Killerwirkung (-) des zweiten Seltenen Erds. Die Ergebnisse der Photolumineszenzspektren, die zusätzlich zu den bereits veröffentlichten (32, 35, 41) gemessen wurden sind in Tabelle 15 zusammengefaßt. Eine Lumineszenzsteigerung im Vergleich zu SW:Ln bzw. SW:Ln' war in keinem Fall zu beobachten. In den Anregungsspektren fand sich kein Hinweis auf eine Energieübertragung $Ln^{3+} \rightarrow Ln'^{3+}$. Mit Ausnahme der Fälle, bei denen die Überlagerung von Anregungsbanden der beiden Seltenen Erden keine Entscheidung zuläßt, sind lediglich die Banden eines Aktivators im jeweiligen Anregungsspektrum enthalten. Es kommt somit zu keiner Energieübertragung zwischen den Seltenen Erden.

Tab. 15: Überblick über die Photolumineszenzintensitäten einiger Verbindungen vom Typ SW:Ln,Ln' im Vergleich zu SW:Ln bzw. SW:Ln'

Energieübertragung Ln' → Ln	Lumineszenz SL	Lumineszenz IR c)	Ln	Ln'	Lumineszenz SL	Lumineszenz IR c)	Energieübertragung Ln → Ln'
			Pr	Sm	-		nein
				Ho	-	--	nein
		—a)	Nd	Sm	-		nein
b)		-		Ho	-	--	b)
b)		-		Er	--	--	b)
b)		-		Tm	--	-	b)
nein	-		Sm	Tb			
nein	-			Ho	-	--	nein
nein	-		Eu	Tb			
nein	--			Ho	-	--	nein
			Gd	Ho	-	-	nein
			Tb	Ho	-	-	nein
b)	-		Dy	Ho	-	-	b)

a) nicht meßbar, Intensität der Emission ist zu gering

b) Anregungsbanden von Ln und Ln' liegen im gleichen Bereich, Überlagerung möglich

c) SL: Lumineszenz im sichtbaren Gebiet; IR: Lumineszenz im IR

3.5. Diskussion

Die bislang behandelten Systeme der Zusammensetzung SW:Ln bzw. SW:Ln,Ln' zeigen teilweise eine recht gute Lumineszenz im sichtbaren und im nahen IR (vgl. 3.4.2 und 3.4.3). Einige davon emittieren in mehreren Bandenbereichen. Eine Sensibilisierung des Aktivators ist, wie in 3.4.3. gezeigt, ebenfalls möglich. Die durch Einbau eines Sensibilisators in das Wirtssystem erzielte Lumineszenzsteigerung wird in diesem Gitter bei polychromatischer Anregung besonders deutlich. Bei selektiver, monochromatischer Anregung sind keine großen Unterschiede in den Strahlungsleistungen des Aktivators in der sensibilisierten und der einfach dotierten Verbindung zu beobachten. Da der Sensibilisator im Leuchtstoff ebenfalls Energie aufnimmt und diese zusätzlich auf den Aktivator überträgt, kommt es bei polychromatischer Anregung zu einer deutlichen Lumineszenzsteigerung.
Eine Übertragung der im sichtbaren Bereich gelungenen selektiven UV-Anregung zweier Aktivatoren und deren getrennte Emission auf die Kathodolumineszenz gelang nicht. Die Emissionen der Proben zeigten sich alle unabhängig von der verwendeten Beschleunigungsspannung und dem Strahlstrom. In jedem Fall konnten lediglich Mischfarben beobachtet werden. Die Strahlungsleistungen nahmen mit wachsender Energie der anregenden Elektronen zu.
Da die Lumineszenzintensitäten bei Elektronenstrahlanregung in diesem Perowskitgitter recht klein waren, wurde versucht das Wirtsgitter durch die Verwendung anderer Gitterbausteine zu verändern um so eventuell eine Emissionssteigerung zu erzielen (vgl. 3.6.).

3.6. Modifizierung des Wirtsgitters $Sr_3La_2W_2O_{12}$

Die zu $SW:La_2$ analoge Ca-Verbindung $Ca_3La_2W_2O_{12}$ wurde bereits von Autenrieth (42 - 44) untersucht; ebenso eine partielle Substitution des Sr^{2+} durch Ca^{2+}. In ihren Lumineszenzeigenschaften sind diese Verbindungen sehr ähnlich zu SW:Ln. Die Versuche Sr^{2+} durch Ba^{2+} zu substituieren führten zu keinen homogenen Produkten. Bereits ein Präparat der Zusammensetzung $Ba_{0,3}Sr_{2,7}La_2W_2O_{12}$ ließ auf den Röntgendiagrammen zusätzliche Reflexe erkennen, die unter Annahme einer rhomboedrischen 24-Schichtstruktur (24 R-Struktur) nicht indizierbar sind. Mit

zunehmendem Ba-Anteil nimmt deren Intensität stark zu, auch die vollständige Substitution des Sr^{2+} durch Ba^{2+} führte zu keinen einheitlichen Produkten. Auf eine nähere Untersuchung wurde deshalb verzichtet.
Auch die Versuche von Autenrieth (46), W^{6+} durch Te^{6+} partiell oder vollständig zu ersetzen und die zu $Ca_3La_2Te_2O_{12}$ (45) analoge Verbindung $Sr_3La_2Te_2O_{12}$ darzustellen, führten ebenfalls zu inhomogenen Präparaten.
Die Verbindungen vom Typ $Sr_3La_2W_2O_{12}$ reagieren sehr empfindlich auf die Substitution ihrer Gitterionen durch Ionen mit anderen Radien. Wie unter 3.2. bereits erwähnt, toleriert das Wirtsgitter nur geringe Konzentrationen der im Vergleich zu La kleineren Seltenen Erden (Er, Tm, Yb). Eine 24 R-Struktur ist außer mit La^{3+} mit keinem der anderen Seltenen Erden zu erhalten. Bei Veränderung der Erdalkali-Komponente ist nur der Übergang zum kleineren Ca^{2+} vollständig möglich (Reihe $Sr_{3-x}Ca_xLa_2W_2O_{12}$). Die größeren Ba^{2+}-Ionen sind für dieses Gitter vermutlich bereits zu voluminös.

3.7. Kathodolumineszenz

3.7.1. Experimentelle Ergebnisse

Bei Kathodenstrahlanregung zeigen die mit Ln^{3+} = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm dotierten Proben des Typs SW:Ln eine Emission im sichtbaren Bereich. Die intensivsten 4f → 4f-Übergänge und stark unterschiedlichen relativen Strahlungsleistungen, S_{rel} (normiert auf $SW:Eu_{0,6}$; S_{rel} = 100) sind in Tabelle 16 aufgeführt.
Die Probe mit dem höchsten S_{rel}-Wert ($SW:Eu_{0,6}$) erreichte lediglich < 1% der Strahlungsleistung eines kommerziellen Fernsehröhrenleuchtstoffes Y_2O_3:Eu der Firma AEG (S_{rel} = 1200).
Die Abbildungen 29 - 32 zeigen die Kathodolumineszenzspektren der oben genannten Reihe. Wegen der extrem geringen Strahlungsleistung der mit Pr^{3+} und Tb^{3+} dotierten Verbindung und der daraus resultierenden schlechten Qualität der Spektren wird auf deren Abbildung verzichtet. Bei UV-Anregung zeigen diese Proben ebenfalls nur eine schwache Emission.
Die am Beispiel von SW:Ln (Ln^{3+} = Sm, Eu, Ho, Er, Tm) durchgeführten Untersuchungen der Konzentrationsabhängigkeit von S_{rel} ergibt eine Zunahme mit wachsendem Aktivatorgehalt.

Tab 16: S_{rel}-Werte für SW:Ln mit Lage und Zuordnung der intensivsten Emissionsbande von Ln^{3+}

Ln^{3+}	x	S_{rel}	WO_6-Anregung (%)	intensivste Emissionsbande Lage (nm)	Zuordnung
Pr	0,1	<1	*		
Sm	0,025	30	30	613	$^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$
	0,2	40	20		
Eu	0,1	60	0	616	$^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
	0,6	100	0		
Tb	0,1	<1	*		
Dy	0,2	40	0	577	$^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$
Ho	0,05	20	30	546	$^5S_2, {}^5F_4 \rightarrow {}^5I_8$
	0,15	40	10		
Er	0,02	20	40	560	$^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$
	0,17	90	0		
Tm	0,02	10	70	479	$^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$
	0,14	20	30		

*; nicht bestimmbar

Für Ln^{3+} = Eu verlieren die Übergänge $^5D_{3,2,1} \rightarrow {}^7F_J$ gegenüber $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ mit steigender Eu-Konzentration an Intensität (Abb. 29). Dieser Effekt, der auf zunehmende Kreuzrelaxation mit wachsendem x zurückzuführen ist, konnte bereits bei den Photolumineszenz-Emissionsspektren der Proben beobachtet werden. Der Vergleich zwischen den Emissionsspektren bei 4f-Anregung und der Einstrahlung in den CT der WO_6-Gruppen (CT(WO_6)) bzw. (CT(O → Eu)) vom Sauerstoff zum Eu^{3+} zeigt bei gleichem x ebenfalls eine Intensitätsabnahme der Bandengruppe $^5D_{3,2,1} \rightarrow {}^7F_J$, wie es für einen energetisch niedrig liegenden CT (O → Eu) zu erwarten ist (29, 47). Bei einer Eu^{3+}-Anregung in einen Zustand oberhalb der Termüberschneidungspunkte zwischen CT (O → Eu) und den $^5D_{3,2,1}$-Zuständen wird bei der anschließenden Relaxation zum Emissionsausgangsniveau zuerst der Schnittpunkt mit dem $^5D_0$-Term passiert. Ein strahlungsloser Übergang in diesen ist möglich (vgl. 2.9.; Abb. 19 (Tb)). Die Anregungsenergie erreicht somit bevorzugt den $^5D_0$-Term, so daß die von ihm ausgehenden Emissionen von größerer Intensität sind, als jene der $^5D_{3,2,1}$-Terme.

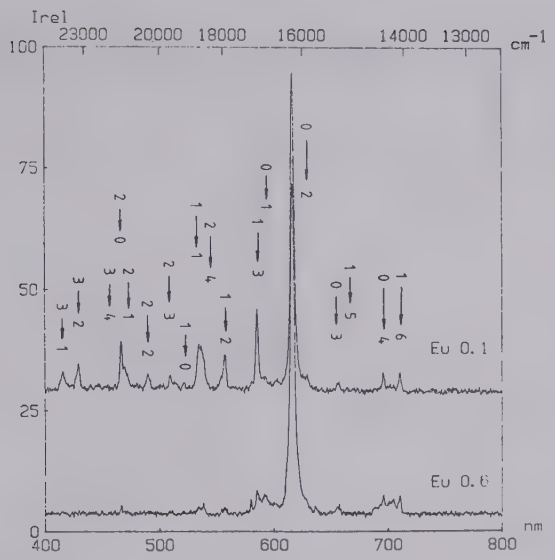


Abb. 29: Kathodolumineszenz-Emissionsspektrum von SW:Eu_x mit x=0,6 und 0,1 (um 25 Einheiten nach oben verschoben); Übergänge vom Typ $^5D_J \rightarrow {}^7F_{J'}$

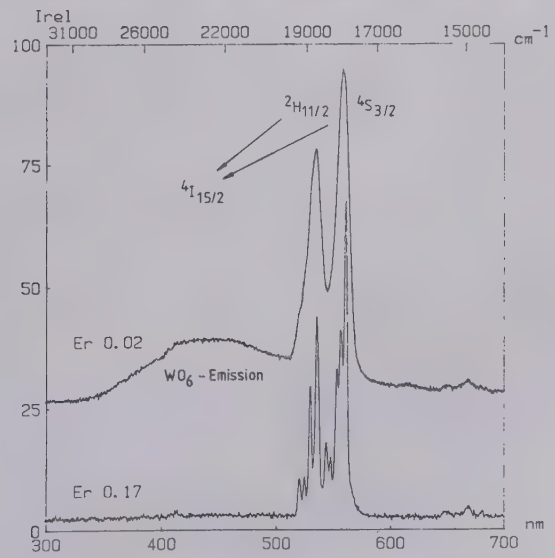


Abb. 30: Kathodolumineszenz-Emissionsspektrum von SW:Er_x mit x=0,17 und 0,02 (um 25 Einheiten nach oben verschoben)

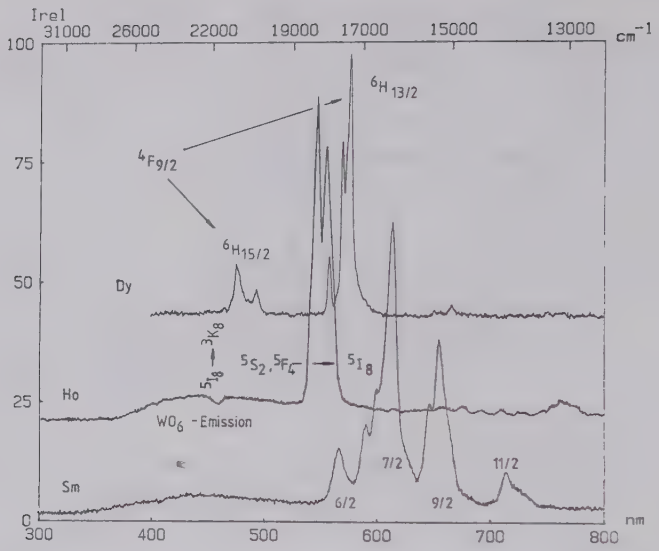


Abb. 31: Kathodolumineszenz-Emissionsspektrum von SW:Ln_x mit Ln_x= $Sm_{0,1}$, $Dy_{0,1}$ und $Ho_{0,05}$ mit Bandenzuordnung; Sm-Übergänge vom Typ $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$

Der Anteil des hypersensitiven $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ Übergangs (616 nm) an der Strahlungsleistung beträgt für x = 0,1 etwa 50% und wächst für x = 0,6 auf ca. 70%.
Bis auf die Eu dotierten Verbindungen zeigen alle Proben bei kleinen Ln^{3+}-Konzentrationen zusätzlich zu den 4f → 4f-Übergängen eine breite Bande mit Maximum beica. 470 nm, die einer Emission der WO_6-Gruppen des Wirtsgitters entspricht und bei UV-Anregung ebenfalls zu beobachten ist (32, 35). Im Vergleich mit den 4f-Übergängen geht diese Bande in ihrer Intensität mit wachsender Aktivatorkonzentration deutlich zurück (Abb. 30). In Tabelle 16 ist der Anteil der WO_6-Emission an der Strahlungsleistung gesondert aufgeführt.
Bei Ho^{3+}-Anregung sind die in den Bereich der WO_6-Emission fallenden Anregungsbanden $^5I_8 \rightarrow {}^3G_6$, $^3K_8$ als Absorptionen zu beobachten (Abb. 31). Dies ist ein Hinweis auf eine geringe strahlende Energieübertragung $WO_6 \rightarrow Ho^{3+}$.
Der Vergleich der Kathodo- (Abb. 30, 31) mit den bei Raumtemperatur registrierten Photolumineszenz-Emissionsspektren (27, 32) zeigt für die Aktivatoren Sm^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+} im 4f-Bereich völlige Übereinstimmung. Die WO_6-Emission tritt dort nur bei Anregung in die WO_6-Gruppen bei tiefen Temperaturen (77K) auf und fehlt bei Raumtemperatur völlig. Die Intensitätsverteilung ist im 4f-Gebiet unabhängig von der gewählten Anregungsenergie.

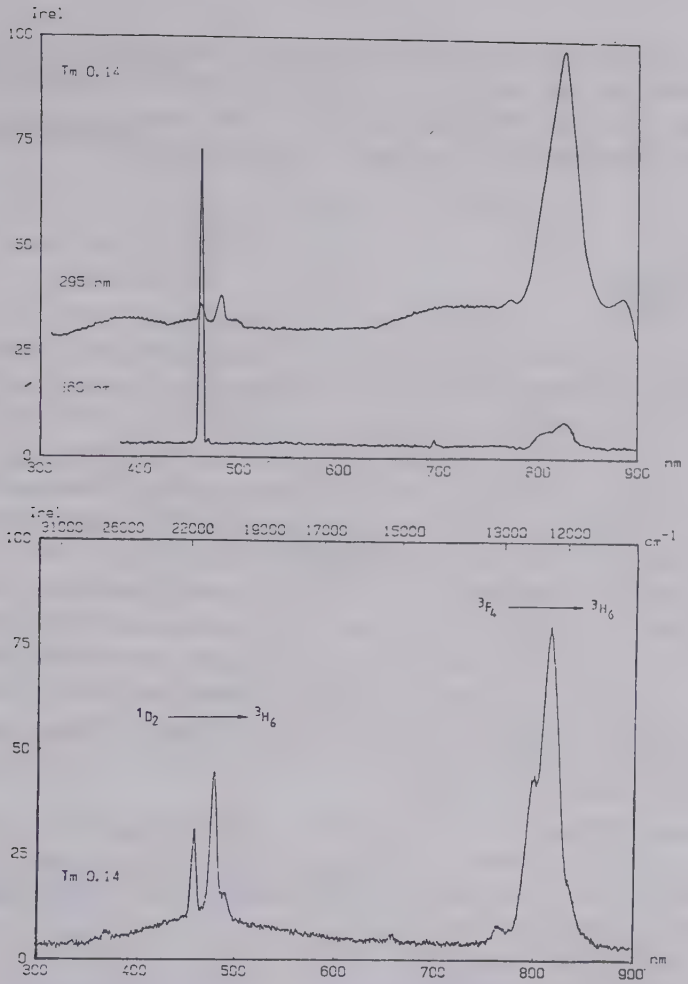


Abb. 32: Obere Hälfte: Photolumineszenz-Emissionsspektrum von SW:$Tm_{0,14}$ bei Anregung in den CT (WO_6)- (≈295 nm) und in den $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$ Tm^{3+}-Übergang (≈360 nm).
Untere Hälfte: Kathodolumineszenz-Emissionsspektrum von SW:$Tm_{0,14}$

Eine Ausnahme bilden die Tm^{3+} dotierten Proben. Bei der energiereicheren WO_6-Anregung ist bei ihnen eine deutliche Zunahme der an der Grenze zum nahen IR liegenden Emission bei ca. 815 nm zu beobachten. Die blaue Emission bei

460 nm, welche bei der 4f-Anregung die intensivste ist (Abb. 32), hat im Vergleich zu der roten sehr stark an Intensität verloren. Ein Vergleich mit dem Kathodolumineszenzspektrum zeigt, daß dieses weitgehend mit dem für die WO_6-Anregung erhaltenen Photolumineszenz-Emissionsspektrum übereinstimmt.

3.7.2. Diskussion

Das dotierte Wirtsgitter SW:Ln (Ln^{3+}= Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) zeigt bei Kathodenstrahlanregung eine Emission im sichtbaren Bereich mit stark unterschiedlicher Intensität (vgl. Tab. 16).
Die Eu^{3+}-aktivierten Proben erreichen entsprechend den Modellen (vgl. 2.7.1.) von Robbins et al. (15 - 18) und von Ozawa (19) die höchsten S_{rel}-Werte. Nach diesen an anderen Wirtsgittern entwickelten Theorien wirkt Eu^{3+} als Elektronenfalle für die e^-h^+-Paare und kann deren Rekombinationsenergie übernehmen.
Für die Defektelektronenfallen Pr^{3+} und Tb^{3+}, sind nach Robbins et al. wegen der ähnlichen Energieübertragungsprozesse Emissionsintensitäten in der Größenordnung der Eu^{3+}-aktivierten Proben zu erwarten. Ozawa dagegen führt auch Wirtsgitter an (Y_2O_3; YVO_4) in denen eine direkte Anregung dieser Aktivatoren erfolgt, was zu deutlich geringeren S_{rel}-Werten führt. Im vorliegenden Fall von SW:Pr und SW:Tb stellen die Aktivatoren keine wirkungsvollen Defektelektronenfallen dar. Die Emissionsintensitäten sind gering.
Der Vergleich der Kathodo- und Photolumineszenz-Emissionsspektren für SW:Tm (Abb. 32) läßt auf eine Beteiligung der WO_6-Gruppen am Leuchtmechanismus schließen, da ersteres weitgehend dem bei Anregung in den CT (WO_6) erhaltenen Spektrum entspricht. Die Einstrahlung in die 4f-Terme des Tm^{3+} zeigt völlig andere Intensitätsverhältnisse.
Eine strahlungslose Energieübertragung $WO_6 \rightarrow Tm^{3+}$ bei der Anregung durch schnelle Elektronen wird auch durch die mit der Aktivatorkonzentration wachsenden S_{rel}-Werte bei gleichzeitigem Rückgang des WO_6 Emissionsanteils angedeutet.
Ist keine Mobilität der WO_6-Anregungsenergie gegeben, sollte eine steigende Zahl an Tm^{3+}-Ionen, die den WO_6-Gruppen benachbart sind, die Übertragungsrate $WO_6 \rightarrow Tm^{3+}$ erhöhen. Die S_{rel}-Werte für SW:Ln (Ln = Er, Ho, Sm) und die WO_6-Emission zeigen mit steigendem x einen der Tm^{3+}-Reihe entsprechenden Gang.
Es liegt also ebenfalls ein strahlungsloser Energieübergang $WO_6 \rightarrow Ln^{3+}$ vor. Zusätzlich ist bei SW:Ho ein schwacher strahlender Energietransfer $WO_6 \rightarrow Ho^{3+}$ zu erkennen.

4. Experimentelle Angaben

4.1. Ausgangsprodukte

Zur Verwendung kamen folgende Verbindungen und Elemente

$BaCO_3$, Lumipur (Riedel de Haën)

$CaCO_3$, p. A. (Merck); 99,9975 % (Ventron)

La_2O_3, 99,9 % (Ventron); Optique (Rhône Poulence); bei 700 °C 2 h bis zur Gewichtskonstanz geglüht

Ln_2O_3 (Ln ≠ Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Yb), 99,9 % (Rasmus&Co)

Eu_2O_3, 99,99 % (Rhône Poulence)

Gd_2O_3, 99,9 % (Ventron); grade P (Rhône Progil)

$LnO_{1,75}$ (Ln = Pr, Tb), 99,9 % (Rasmus&Co)

$TbO_{1,75}$, 99,9 % (Rhône Poulence)

$SrCO_3$, Lumipur (Riedel de Haën)

Sb_2O_3, 99 % (Merck); Ultrapure (Ventron)

W, 99,98 % (Ventron)

Y_2O_3, 99,99 % (Rhône Progil)

ZnO, p. A. (Riedel de Haën); Ultrapure (Ventron)

Die Ausgangsprodukte mit geringerem Reinheitsgrad wurden nur für Vorversuche verwendet.

4.2. Durchführung der Hochtemperaturreaktion

Das in einer Achatreibschale innig verriebene Gemisch der Ausgangskomponenten wurde an der Luft während mehrer Heizperioden geglüht, dazwischen erneut fein verrieben und der Reaktionsverlauf röntgenographisch verfolgt.
Die Reaktionen in Sinterkorundtiegeln (bis 1200 °C) aus Degussit Al 23 und in zu den Röhrenöfen passenden Korundschiffchen (bis 1300 °C) durchgeführt.
Für Temperaturen bis 1200 °C wurden Tiegelöfen des Typs TIK/R 11/12 (Heraeus) mit freistrahlenden CrAlFe-Heizelementen verwendet, bis 1300 °C Rohröfen vom Typ ROK/F 4/60 (Heraeus) mit denselben Heizelementen und passenden Korund-Schutzrohren.
Die Messung und Regelung der Temperatur erfolgte mit Pt-Rh-Pt-Thermoelementen.

4.3. Röntgenographische Untersuchungsmethoden

Zur Aufnahme der Röntgendiagramme dienten Zählrohrgoniometer 1120 und 1130 der Firma Philips. Als Detektor diente ein Proportionalzählrohr PW 1965 in Verbindung mit einem Ratemeter PW 6420.
Für Routine und Übersichtsmessungen betrug die Registriergeschwindigkeit 0,5 °/min bei einem Papiervorschub von 5mm/min, zur besseren Auflösung 0,125 °/min (Papiervorschub 2,5 mm/min).
Folgende Blendenwerte wurden gewählt: Apertur 1 °, Zählrohrblende 0,1 und Streublende 1°.
Eine vom Gerät im Abstand von 0,5° ausgegebene Winkelmarke diente zum Vermessen der Reflexe. Die Eichung erfolgte mit Hilfe des 220-Reflexes von Gold (2θ= 64,58° für $Cu_{K\alpha_1}$). Bei deutlich sichtbarer $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erfolgte eine getrennte Auswertung.
Auf die zur Messung verwendeten Objektträger wurden die pulverförmigen Proben mit Klebstoff (UHU®/Essigester 1:3) vermischt aufgebracht.

4.4. Schwingungsspektroskopische Messungen

4.4.1. IR-spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden nach der KBr-Methode mit dem Beckman Spektrographen IR 20A im Bereich von 4000 bis 250 cm^{-1} aufgenommen. Die Standardregistriergeschwindigkeit betrug 1200 cm^{-1}/min und im Bereich zwischen 1000 und 250 cm^{-1} 120 cm^{-1}/min.
Zur Präparation der KBr-Tabletten wurden 5-10 mg Substanz mit 200-300 mg KBr gründlich verrieben und anschließend unter einem Druck von 10 Tonnen zu einer Tablette gepreßt.

4.4.2. FIR-spektroskopische Messungen

Die FIR-Spektren wurden im Bereich von ca. 50 bis 650 cm^{-1} mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c (Bruker) aufgenommen. Die Probe ist zur Messung in Polyäthylen eingepreßt.
Für die Abbildungen fand im Gebiet von 400 - 250 cm^{-1} eine Angleichung an die IR-Intensitäten statt.

4.4.3. Ramanspektroskopische Messungen

Die Ramanspektren wurden mit einem Spektrometer der Firma Jobin Yvon Division d' Instruments s. A. aufgenommen. Zur Anregung diente ein Krypton-Laser (λ = 647,1 nm). Bei der Messung befindet sich die Probe in einer Glaskapillare.

4.5. Diffuse Reflexions- und Lumineszenzspektren

Die Zuordnung der erhaltenen Spektren erfolgte mit Hilfe von (50 - 53).
Wegen der unterschiedlichen Termbezeichnungen für Tm^{3+} in der Literatur wurden dessen Übergänge nach (39, 40) zugeordnet.
Für Pr^{3+}-Übergänge fanden zusätzlich die Tabellen von (21, 22) zur Bandenzuordnung Verwendung.

4.5.1. Diffuse Reflexionsspektren

Zur Messung der diffusen Reflexionsspektren im Bereich von 325 - 2500 nm fand das selbstregistrierende Spektralphotometer DMR 21 (Zeiss) in Verbindung mit dem Reflexionsansatz ZR 21 (Zeiss) Verwendung. Die Einstrahlung erfolgte mit Hilfe einer Halogenlampe (50 Watt) polychromatisch und diffus. Das reflektierte Licht wird unter 8° zur Flächennormalen der Probe abgenommen und erst nach der Reflektion monochromatisiert.
Im Bereich von 2500 - 600 nm fand sublimierter Schwefel und von 800 - 325 nm $BaSO_4$ als Standard Verwendung. Als Detektor für den langwelligen Bereich diente eine PbS-Zelle und im kurzwelligen der Photoempfänger R446 (Hamamatsu).
Mit dem Spektralphotometer PMQ II in Verbindung mit dem Remissionsansatz RA 2 (beides Zeiss) konnte der Meßbereich bis 220 nm ebenfalls mit $BaSO_4$ als Standard ausgedehnt werden. Die Probe wird bei dieser Anordnung mit monochromatisiertem Licht bestrahlt, für λ<310 nm mit einer Wasserstofflampe und im

langwelligen Bereich mit einer Wolframlampe. Gemessen wurde mittels eines Photomultipliers (1P28; RCA) und das verstärkte Signal in % der Standardreflexion am Spiegelgalvanometer des PMQ II-Systems abgelesen.
Zur Intensitätsbestimmung der in den diffusen Reflexionsspektren auftretenden Emissionsbanden wurden diese ausgeschnitten und gewogen.

4.5.2. Photolumineszenzmessungen

Als Lichtquelle diente eine Xenonhochdrucklampe XBO 450 (Osram), gespeist von einem stabilisierten Netzteil (Siemens). Zur Monochromatisierung der Anregungs- und Emissionsstrahlung dienten zwei Einfachmonochromatoren M4Q2 mit Wellenlängenantrieb.
Die emittierte Strahlung wurde im Falle der Perowskite mit einem Photomultiplier 4832 (RCA) im Bereich von ≈200 -1000 nm und im IR-Bereich bis 2500 nm mit einer PbS-Zelle detektiert. Als Verstärker diente das Spiegelgalvanometer des PMQ II (Zeiss).
Im Falle der Granate fand als Detektor ein R636 (Hamamatsu) Photomultiplier Verwendung. Die Verstärkung übernahm ein Boxcar Averager Modell 162 mit dem gated Integrator Modell 164 (beide EG&G, Princeton Applied Research).
Bei beiden Anlagen wurden die Spektren mit einem Kompensationsschreiber 255 (Linear) registriert. Die Kalibrierung der Spektren erfolgte zum Teil manuell durch betätigen eines Markers am Schreiber oder automatisch mit Hilfe einer Photozelle an der Wellenlängenskala des Monochromators.
Als Probenträger dienten die zur röntgenographischen Untersuchung verwendeten Objektträger (vgl. 4.3.). Für die Tieftemperaturmessung (77K) wurden die zu untersuchenden Proben auf der Innenwand eines auf 10^{-6} Torr evakuierten Quarz-Spezialdewars mit Klebstoff aufgebracht, auf der Rückseite mit schwarzem Papier abgedeckt, der Dewar mit flüssigem Stickstoff gefüllt und zur Messung in den Strahlengang gebracht. Das Anblasen des Dewars mit trockener Luft verhindert die Kondensation von Wasser an der Aussenwand.
Die zur Intensitätsabschätzung verwendeten $1/S_{norm}$-Werte setzen sich aus dem reziproken Produkt der Spaltquadrate des Anregungs- und Emissionsmonochromators zusammen.

4.5.3. Kathodolumineszenzmessungen

Für die Messung der Kathodolumineszenzmessungen fand eine demontierbare Teströhre RKS 74703b in Verbindung mit dem Emissionsstabilisator S71 T521 (beide AEG-Telefunken) und einem Hochspannungsnetzgerät HNCs 40000-1 neg (Heinzinger) Verwendung. Die Bedampfung der beschichteten und befilmten Testscheiben mit Aluminium erfolgte in einer Aufdampfanlage E 306A (Edwards), die gleichzeitig zur Evakuierung der Teströhre diente.
Die Steuerung des experimentellen Ablaufs übernahm ein Rechner HP 87 (Hewlett Packard). Der für die spektrale Zerlegung des von der Probe emittierten Lichts verwendete Gittermonochromator MB3 (Zeiss) wird mit einem Schrittmotor angetrieben. Das mit Hilfe des Choppers 9479 (EG&G, Brookdeal) modulierte Lichtsignal trifft auf den Photoempfänger 4832 (RCA); dessen Ausgangssignal nach Verstärkung (Lock In Verstärker 5205; EG&G, Princeton Applied Research) und Digitalisierung über den IEE 488 Bus zum Rechner HP 87 gelangt.
Die Standardanregungsbedingungen waren eine Beschleunigungsspannung von 15 kV bei einer Stromdichte von ca. 2,22 $\mu A/cm^2$.
Als ungefähres Maß für die relativen Strahlungsleistungen (S_{rel}) dienten die normierten Flächen unter den Meßkurven (Abweichungen der einzelnen Werte vom Mittelwertbei mehreren Messungen; mind. 5 bis ± 5%).

4.6. Analysen und Dichte

Die Sr-Analysen der SW:Ln Perowskite erfolgte flammenphotometrisch mit Hilfe eines Atomabsorptionsspektralphotometers 4000 (Perkin Elmer).
Die in einem Gemisch aus H_2O_2/HCl_{konz} gelösten Proben enthielten nach dem Verdünnen etwa 250 ppm Sr. Als Standards dienten aus $SrCl_2$ in verd. HCl (Titriplex, Merck) hergestellte Lösungen. Zur Kompensation von Fremdioneneinflüssen (La, W) muß die Zusammensetzung der Proben und Standards möglichst identisch sein, was durch Zugabe von stöchiometrischen Mengen $Ca_3La_2W_2O_{12}$ zu den Standards und $CaCO_3$ zu den Proben realisiert wurde.

Die Dichtewerte wurden pyknometrisch bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente destilliertes n-Oktan. Gemessen wurde bei 22,2°C.
Die Berechnungsformel für die experimentelle Dichte lautet:

$$\rho_g = \frac{m_s}{V_{ges} - \frac{m_{ges} - m_s}{\rho_o}}$$

mit:

ρ_g = experimentelle Dichte
m_s = eingewogene Substanzmenge in g
m_{ges} = Masse von Substanz und Oktan in g
V_{ges} = Volumen von Substanz und Oktan
ρ_o = Dichte von n-Oktan

Zur Berechnung der röntgenographischen Dichte diente folgende Gleichung:

$$\rho_{rö} = \frac{n \times MG}{V \times N_L}$$

mit:

$\rho_{rö}$ = Röntgendichte
MG = Molmasse
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle
N_L = Loschmidt Zahl

Die Zellvolumina wurden in den hexagonalen Perowskiten über die Gleichung

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot a^2 \cdot c$$

aus den Gitterkonstanten berechnet.

In hexagonalen Perowskitstapelvarianten ist der für die Anzahl der Formeleinheiten (ABO_3) eingesetzte Wert (n) mit der Zahl der ABO_3-Schichten pro hexagonaler Elementarzelle identisch.

Für den Granat als kubische Verbindung berechnet sich das Zellvolumen mit Hilfe der Gitterkonstante nach der Gleichung:

$$V = a^3$$

Die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle beträgt nach (8) n = 8.

5. Literaturverzeichnis

(1) S. GELLER, C.E. MILLER und R.G. TREUTING, Acta Cryst. **13**, 179 (1960)

(2) S. GELLER, Z. Krist. **125**, 1, (1967)

(3) M.J. Pottier, Mat. Res. Bull. **11**, 91 (1976)

(4) A.A. KAMINSKII, Laser Crystals, Berlin-Heidelberg-New York, Springer **1981**

(5) B. KÖNGETER, Wiss. Arbeit, Tübingen **1984**

(6) J.M. LONGO, L. KATZ und R. WARD, Inorg. Chem. **4**, 235 (1965)

(7) R.D. SHANNON und C.T. PREWITT, Acta Cryst. **B25**, 925 (1969)

(8) W. PRANDL, Z. Krist. **123**, 81 (1966)

(9) G.A. RAUSER, Dissertation, Tübingen **1978**

(10) G. MENZER, Z. Krist. **63**, 157 (1926)

(11) D.M. ADAMS, D.C. NEWTON; Tables for Factor Group and Point Group Analysis, Beckman-RIIC Ltd., Croydon, England

(12) G. BLASSE, Struct. Bonding (Berlin) **42**, 1 (1980)

(13) G. BLASSE, G. BOKKERS, G.J. DIRKSEN und L.H. BRIXNER, J. Solid State Chem. **46**, 215 (1983)

(14) G. BLASSE und L.H. BRIXNER, J. Solid State Chem. **47**, 368 (1983)

(15) D.J. ROBBINS, B. COCKAYNE, B. LENT und J.L. GLASPER, J. Electrochem. Soc. **126**, 1556 (1979)

(16) D.J. ROBBINS, B. COCKAYNE, J.L. GLASPER und B. LENT, J. Electrochem. Soc. **126**, 1221 (1979)

(17) D.J. ROBBINS und P.J. DEAN, Adv. Phys. **27**, 499 (1978)

(18) D.J. ROBBINS, J. Electrochem. Soc. **127**, 2694 (1980)

(19) L. OZAWA, J. Electrochem. Soc. **128**, 140 (1981)

(20) H. YAMAMOTO und T. KANO, J. Electrochem. Soc. **126**, 305 (1979)

(21) M. SZYMAŃSKI, J. Lumin. **28**, 87 (1983)

(22) M. SZYMAŃSKI, J. Lumin. **29**, 433 (1984)

(23) H. DORNAUF, J. HEBER, J. Lumin. **22**, 1 (1980)

(24) G. BLASSE und A. BRIL, Philips Res. Repts. **21**, 386 (1966)

(25) G. BLASSE in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 4, Chapter 34, eds. K.A. Gschneidner, Jr. und L. Eyring, North Holland Publ. Comp. 1979

(26) L.G. van UITERT und R.R. SODEN, J. Chem. Phys. **36**, 1289 (1962)

(27) R. BRAUN, Diplomarbeit, Tübingen **1983**

(28) S. KEMMLER-SACK, Z. anorg. allg. Chem. **489**, 55 (1982)
(29) G. BLASSE und S. KEMMLER-SACK, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 698 (1983)
(30) K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, second edition, Wiley-Interscience, New York, London, Toronto **1970**
(31) A. FADINI, I. JOOSS, S. KEMMLER-SACK, G. RAUSER, H.-J. ROTHER, E. SCHILLINGER, H.-J. SCHITTENHELM und U. TREIBER, Z. anorg. allg. Chem. **439**, 35 (1978)
(32) R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, J. Solid State Chem. **54**, 108 (1984)
(33) G. BLASSE und S. KEMMLER-SACK, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**,352 (1983)
(34) R. BRAUN, R. OTTO, W. WISCHERT und S. KEMMLER-SACK, Z. Naturforsch. **40a**, 503 (1985)
(35) R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, Z. Naturforsch. **39a**, 1115 (1984)
(36) S. KEMMLER-SACK, Naturwiss. **69**, 38 (1982)
(37) S. KEMMLER-SACK und A. EHMANN, Naturwiss. **70**, 250 (1983)
(38) R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, Naturwiss. **70**, 463 (1983)
(39) A.A. KAMINSKII, Laser Crystals, Berlin-Heidelberg-New York, Springer **1981**
(40) M.J. WEBER, in: Lanthanide and Actinide Chemistry and Spectroscopy, ed. N.M. Edelstein, p. 275, ACS Symposium Series 131, American Chemical Society, Washington D.C. **1980**
(41) R. BRAUN und S. KEMMLER-SACK, Naturwiss. **72**, 272 (1985)
(42) H.-D. AUTENRIETH, Diplomarbeit, Tübingen **1983**
(43) H.-D. AUTENRIETH, S. KEMMLER-SACK und W. WISCHERT, Phys. Stat. Sol. **(a) 83**, 631 (1984)
(44) H.-D. AUTENRIETH und S. KEMMLER-SACK, J. Solid State Chem., im Druck
(45) H.-D. AUTENRIETH, B. KOTTMANN und S. KEMMLER-SACK, Naturwiss. im Druck
(46) H.-D. AUTENRIETH, unveröffentlichte Ergebnisse
(47) C.W. STRUCK und W.H. FONGER, J. Chem. Phys. **52**, 6464 (1970)
(48) K.K. CLOSS, Dissertation, Tübingen **1985**
(49) A.J. GRIFFITHS und S. KEMMLER-SACK, Z. anorg. allg. Chem. **466**, 116 (1980)
(50) W.T. CARNALL, P.R. FIELDS und K. RAJNAK, J.Chem. Phys. **49**, 4424 (1968)
(51) W.T. CARNALL, P.R. FIELDS und K. RAJNAK, J. Chem. Phys. **49**, 4443 (1968)
(52) W.T. CARNALL, P.R. FIELDS und K. RAJNAK, J. Chem. Phys. **49**, 4447 (1968)
(53) W.T. CARNALL, P.R. FIELDS und K. RAJNAK, J. Chem. Phys. **49**, 4450 (1968)

LEBENSLAUF

26. 09. 1955	geboren in Reutlingen
1962 - 1966	Besuch der Grundschule Metzingen
1966 - 1974	Besuch des Gymnasiums Metzingen
Mai 1974	Reifeprüfung
1974 - 1976	Wehrdienst
Oktober 1976	Studienbeginn an der integrierten Gesamthochschule Siegen im Fachbereich Chemie
April 1977	Fortsetzung des Studiums an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen
Dezember 1979	Abschluß der Vordiplomprüfung
Oktober 1982	Diplomprüfung in Chemie
November 1982 - Mai 1983	Diplomarbeit mit dem Thema: "Die Photolumineszenz der dreiwertigen Seltenen Erden in hexagonalen Perowskiten vom Typ $Sr_3La_{2-x}SE_xW_2O_{12}$ (SE = Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm)."
Mai 1983 - August 1985	Dissertation am Institut für Anorganische Chemie I der Universität Tübingen unter Anleitung von Frau Professor Dr. S. Kemmler-Sack mit dem Thema: "Zur Photo- und Kathodolumineszenz der Selten Erd aktivierten Granate $M_2M'Sb_2Zn_3O_{12}:Ln^{3+}$ (M=Gd, Y; M'=Sr, Ca) und Perowskite $Sr_3La_2W_2O_{12}:Ln^{3+}$."

Meine akademischen Lehrer waren:

E. Bayer, R. Blachnik, S. Brandt, W. Braun, M. Brendle, H.D. Dahmen, U. Feine, G. Graf, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, G. Jung, E. Kallee, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.P. Lorenz, H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, W. Rundel, W. Schmidhuber, V. Schurig, F.F. Seelig, G. Staudt, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr, W. Voelter, W. Zeil.